Seinem hochverehrten Freunde
Herrn Professor Dr. v. d. Goltz
in aufrichtiger Hochachtung
der Verf.

Agric-
Crops.

DIE

EIWEISSKÖRPER

DER

GETREIDEARTEN, HÜLSENFRÜCHTE

UND

ÖLSAMEN.

BEITRÄGE ZUR PHYSIOLOGIE DER SAMEN DER CULTURGEWÄCHSE,

DER

NAHRUNGS- UND FUTTERMITTEL.

VON

Dr. H. RITTHAUSEN

PROFESSOR DER AGRICULTURCHEMIE AN DER LANDW. AKADEMIE POPPELSDORF-BONN
UND VORSTAND DES LABORATORIUMS DER VERSUCHSSTATION DASELBST.

8 8 118
2/6/08

BONN
VERLAG VON MAX COHEN & SOHN.
1872.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behält sich die Verlagshandlung vor.

Vorwort.

In den nachfolgenden Blättern habe ich, durch mehrfach geäusserte Wünsche von Fachgenossen veranlasst, die Untersuchungen über die Eiweisskörper der Samen der Culturgewächse und einige ihrer Zersetzungsprodukte zusammengestellt, welche von mir und den Herren Dr. Kreusler, W. Dittmar und Dr. Pott bis jetzt ausgeführt wurden. Die älteren Arbeiten sind hierbei insoweit als nothwendig war, um eine Uebersicht und ein Urtheil über diese und die von mir erhaltenen Resultate zu gewinnen, berücksichtigt worden.

Ueber die bei diesen Mittheilungen zu beobachtende Form, die grössere oder geringere Ausführlichkeit bei Angabe der Darstellung der einzelnen Proteinstoffe, deren Eigenschaften und Verhalten u. s. w. bin ich lange sehr in Zweifel gewesen; wenn ich anfänglich geneigt war, eine gewisse encyclopädische Kürze inne zu halten, drängte sich mir doch später die Ueberzeugung von der Nothwendigkeit auf, die Wege, auf welchen ich zu den gewonnenen Resultaten gelangte, zwar so kurz als möglich, aber mit der Ausführlichkeit anzugeben, die ein hinlänglich sicheres Urtheil über die Arbeiten selbst gestattet; dabei konnten allerdings mannichfache Wiederholungen nicht vermieden werden. Bestrebt, mich auf das unbedingt Nothwendige möglichst zu beschränken, habe ich auch von der sehr grossen Menge an Analysen der verschiedenen Präparate von Proteinstoffen eine solche Zahl nur angeführt, als zur nähern Bezeichnung der Körper unentbehrlich war und auf die Angabe der analytischen Belege ganz verzichtet.

Bei Anordnung des Materials schien es mir, um zugleich ein Bild von den Eigenthümlichkeiten der einzelnen Samen, so weit diese durch die Eiweisskörper bedingt sind, zu geben, angemessen, die verschiedenen Samen jeden für sich zu besprechen, und wenn es nothwendig war, auch die Substanzen näher zu bezeichnen, welche ausser den betreffenden Proteinkörpern noch für sie charakteristisch sind.

Ich bin mir wohl bewusst, dass die Resultate der Untersuchungen vielfache Wünsche und Erwartungen unerfüllt lassen; aber es sind jedem Fachgenossen die sehr grossen Schwierigkeiten bekannt, welchen man bei Untersuchung der Eiweisskörper begegnet und die Vieles als zur Zeit noch unerreichbar erscheinen lassen, was man als Ziel gern anstreben möchte. Dennoch darf ich vielleicht die Hoffnung hegen, dass die bereits erlangten und mitgetheilten Ergebnisse einige der Beachtung werthe Beiträge zur Kenntniss der Samen sowohl, wie auch der Eiweisskörper überhaupt, insbesondre aber der durch vegetative Thätigkeit entstandenen, darbieten und als Grundlagen für weitere Untersuchungen dienen können.

Einen grossen Theil der in der Schrift niedergelegten Arbeiten habe ich bereits in meiner frühern Stellung (als Docent der Chemie, Physik und Technologie an der ehemaligen landwirthschaftlichen Akademie Waldau) in spärlich zugemessenen Mussestunden und in den Ferien ausgeführt; das Königl. Ministerium für die landwirthschaftlichen Angelegenheiten gewährte aber auch bei der gegenwärtigen Stellung als Dirigent des Laboratoriums der Versuchsstation an der landwirthschaftlichen Akademie Poppelsdorf-Bonn die Zeit und die Mittel zur Fortführung der früher begonnenen Arbeiten, deren Fortsetzung auch für weiterhin beabsichtigt ist.

Bonn, im August 1872.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Erste Abtheilung.

Die Proteinstoffe der Samen der Getreidearten.

Weizen und Spelt.

Allgemeines S. 1.

I. Der Kleber. a) Darstellung des Klebers 2. Auswaschung des Klebers 3. Verhalten des Klebers von weichen Weizen 3. Auswaschung mittelst Sieb 3. Einfluss der Temperatur des Wassers, des harten und weichen Wassers 4. Einfluss von Gipslösung 4. Speltmehl 5. Einfluss des Alters von Mehl 5. — b) Menge des Klebers 5. Verluste beim Auswaschen 5. Stickstoff- und Klebergehalt einiger Weizensorten von E. Millon 6. Kleberfreie Weizen 8. Klebergehalt verschiedener Weizensorten nach Ritthausen 8—13. Verfahren zur Bestimmung und zur Analyse des Klebers 8. Angabe der Weizensorten und ihrer Beschaffenheit 10. Tabelle, die Resultate der Bestimmung von Stickstoff und Wasser in Körnern und Mehl, von trocknem und frischem Kleber in Mehl, von Stickstoff und Wassergehalt des Klebers, Verhältniss des Kleberstickstoffs und der auswaschbaren Proteinstoffe zum Gesammtstickstoff des Mehls, enthaltend 12 u. 13. — c) Verhältniss zwischen Stickstoff- und Klebergehalt der Weizen, bei weichen und harten Weizen 14. — d) Gehalt des Klebers an Trockensubstanz und Stickstoff 16. — e) Verhältniss zwischen Stickstoff des Klebers und der auswaschbaren Proteinstoffe zum Gesammtstickstoff des Mehls 17. — f) Menge des reinen Klebers und der Gehalte an Stärke, Fett etc. im rohen Kleber 18. — g) Verschiedener Stickstoffgehalt des reinen Klebers 20. — h) Eigenschaften des Klebers. 1) Physikalische Eigenschaften 21. Kleber von weichen Weizen 22, von harten Weizen 23. Einfluss des Klebers auf Beschaffenheit des Mehlteigs 23. Mischungen von Mehl harter und weicher Weizen 24. 2) Verhalten gegen Lösungsmittel. Verhalten zu kaltem und kochendem Wasser 24. Verhalten des Klebers beim Trocknen in höherer Temperatur 24. Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien 25. Auflösung des Klebers bei Gährung des Weizens zur Stärkefabrikation 25. Verhalten des Klebers zu Salzlösungen 25. Verhalten zu Weingeist 26. — i) Die Bestandtheile des Klebers 26—28. 1) Methoden zur Zerlegung des Klebers in seine Bestandtheile. Erste Methode: Auskochen

mit viel Wasser 28. Zweite Methode: Behandlung mit Weingeist in der Kälte 28. Dritte Methode: Behandlung mit kochendem Weingeist 29. Vierte Methode: Auflösung in Kaliwasser etc. 29—30. Trocknung und Entwässerung der Proteinstoffe mit absolutem Alkohol 30. 2) Die einzelnen Bestandtheile. Gluten-Casein. Darstellung 31—32. a. Zusammensetzung: ältere und neuere Untersuchungen des Verf. 33—34. Kupferverbindung des Gluten-Caseins 34—35. Casein des Spelt-Klebers 35—36. Schwankungen in der Zusammensetzung des Caseins 36. b. Eigenschaften des Gluten-Caseins 36—38. c. Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure 38—39. d. Gehalt von Weizen und Kleber an Casein 39. e. Aeltere Untersuchungen 39—40. Zusammensetzung von Spelt- und Weizenkleber nach v. Bibra und Ritthausen 40—41. — In Weingeist lösliche Proteinstoffe des Klebers 42. Menge der löslichen Bestandtheile in Weizen- und Speltkleber 42—43, in Weizen 42. Darstellung dieser Stoffe aus der weingeistigen Lösung 43—45. 1) Gluten-Fibrin. Darstellung 45—47. Zusammensetzung 47—48. Eigenschaften 48—49. Aeltere Untersuchungen 50—51. Verschiedener Stickstoffgehalt des Fibrins von harten und weichen Weizen 51. Gehalt des Weizens an Fibrin 51. Einfluss auf die Beschaffenheit des Klebers 51. Literatur 51—52. 2) Pflanzenleim: Gliadin (Glutin) 52. Darstellung 53—56, aus Speltkleber 54, aus Weizenkleie 55. Zusammensetzung 56. Eigenschaften 57—60. Aeltere Untersuchungen 60. Gehalt des Weizens an Gliadin 61. Einfluss auf die Beschaffenheit des Klebers 62. Literatur 62. 3) Mucedin 62. Darstellung 63. Zusammensetzung 64. Eigenschaften 64—66. Einfluss auf die Beschaffenheit des Klebers und des Mehls 67. Literatur 67.

II. Die in Wasser löslichen Bestandtheile des Weizens. Eiweiss 68—69. Andre lösliche Proteinstoffe 69—70. Fällung dieser durch Kupfersalzlösungen 70.

III. Ueber kleberfreies Weizenmehl. Untersuchung einiger käuflicher Sorten 70—74.

IV. Stickstoff- und kleberreiche Weizen in Deutschland. Untersuchungen von Laskowsky über Stickstoff- und Wassergehalt russischer Weizen 74—75. Untersuchungen andrer Weizen von Millon, v. Bibra, Peligot, Mayer, Reiset u. Siegert 75. Weizen in Poppelsdorf gebaut, von Ritthausen, Dittmar und Dr. Pott 76. Ursachen des hohen Stickstoff- und Klebergehalts 77—78. Verhältniss von Phosphorsäure und Stickstoff in stickstoffreichen Weizen 78—79.

V. Zusammensetzung der Aschen harter und weicher Weizen, von Körnern derselben und von Mehl 79—80; geringerer Aschen- und Phosphorsäuregehalt des Mehls von weichen Weizen 81—82.

VI. Cholesterin im Weizen 82.

VII. Zersetzungsprodukte des Klebers und der Kleberproteinstoffe beim Kochen mit Schwefelsäure 83.

Der Roggen (83—103).

1. *Proteinstoffe des Roggens.* Allgemeines 83—85. A. Die in Weingeist lösliche Proteinsubstanz: das Mucedin 85. Darstellung 85—87.

Zusammensetzung 87—88. Eigenschaften und Reactionen des Mucedins aus Roggen 89—90. Verschiedenheit vom Gluten-Fibrin 90. Aeltere Untersuchungen der in Weingeist löslichen Proteinsubstanzen 91. B. Gluten-Casein. Darstellung 91—92. Zusammensetzung 92—93. Eigenschaften 93—95. Gehalt des Roggens an Casein 95. C. Eiweiss 95.

2. *In Weingeist lösliches Gummi* 96.

3. *Cholesterin und Palmitin im Fett des Roggens* 98—100.

4. *Buttersäuregährung des Roggenmehls* 100.

Gehalt des Roggens an Kleberproteinstoffen 101. Mangelnde Kleberbildung bei Roggenmehl 102. Roggenkleie 103.

Die Gerste (103—112).

Frühere Untersuchungen 103—104.

Die in Weingeist löslichen Proteinkörper 104. a. Gluten-Casein 105—106. b. Gluten-Fibrin und Mucedin 107—111. c. Eiweiss 111—112. Gehalt der Gerste an diesen Körpern 112.

Der Mais (113—125).

Frühere Untersuchungen über die Eiweisskörper des Mais: von Gorham u. Bizio, Berzelius, Stepf 113—114.

1) *Ueber die angebliche Kleberbildung des Maismehls* 114.

2) *Die in Weingeist lösliche Proteinsubstanz:* Maisfibrin 115. a) Darstellung 115. b) Zusammensetzung des Fibrins 117. c) Versuche zur Zerlegung 118—121. d) Eigenschaften und Reactionen 121—124. e) Verschiedenheit vom Pflanzenleim und Glutenfibrin des Weizens 124. f) Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure 125.

3) *Die in Kaliwasser lösliche Proteinsubstanz:* Conglutin 125.

Der Hafer (125—135).

Aeltere Untersuchungen von Norton, Johnston und v. Bibra 125—126. Mangelnde Kleberbildung bei Hafermehl 126. a. Pflanzenleim (Haferleim) 127. Darstellung 127. Zusammensetzung 128. Beziehungen zum Gliadin des Weizenklebers 129. Eigenschaften 129—130. b. Legumin 131. Darstellung 131. Zusammensetzung 133. Kupferverbindung dieses Legumins 133. Beziehungen zum Legumin der Hülsenfrüchte und zum Gluten-Casein 134. Analyse einer ähnlichen Substanz von Norton 134. Eigenschaften 134—135. Uebersicht über die Proteinstoffe des Hafers 135.

Rückblick auf einige der bei Untersuchung der Eiweisskörper der Getreidesamen erhaltenen Resultate 136—139.

Zweite Abtheilung.

Die Proteinstoffe des Buchweizens, der Hülsenfrüchte und einiger Oelsamen.

Allgemeines 140.

I. Aeltere Untersuchungen über Pflanzen-Casein 141—143.

II. Darstellung von Legumin und Conglutin 143—148. 1) Das bisher angewandte Verfahren 143. 2) Verfahren von Ritthausen 143—148. Auflösung durch reines Wasser 144. Auflösung unter Zusatz von Kali 144—145.

Fällung des Caseins, Trocknung und Reinigung von Fett 145—147. Beschaffenheit des Caseins 147. Prüfung der Präparate auf ihre Reinheit 147—148. Reinigung der Präparate 148.

III. Die Eiweisskörper in der Mutterlauge des Caseins: Durch überschüssige Säure, durch Erhitzen bis zum Sieden, durch Kupfersalzlösungen fällbare Substanzen 148—149.

IV. Methoden zur Analyse der Caseinpräparate 149.

A. Der Buchweizen (150—158).

Allgemeines 150—151. Darstellung des Caseins. 1. Versuche mit unreinem Buchweizenmehl 151—152. 2. Versuche mit reinem Buchweizenmehl 152 etc. a) Auflösung in Spiritus 152—153. b) Auflösung in Wasser. Eigenschaften und Zusammensetzung der gefällten Substanzen 153—154. c) Auflösung in Kali-Wasser 154. Verhalten und Eigenschaften der Lösung 154. Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung des gefällten Caseins 155. d) Auflösung in Kaliwasser nach Behandlung des Mehls mit reinem Wasser: Zusammensetzung der gefällten Substanzen 156. e) Behandlung des Caseins mit Essigsäure, Zusammensetzung der hierbei erhaltenen Substanzen 156—157. Uebersicht über die Zusammensetzung der verschiedenen Präparate 157. Verhalten der Substanzen, Aehnlichkeit mit und Verschiedenheit vom Eiweiss 157—158.

B. Erbsen, Linsen, Wicken und Saubohnen (Vicia faba) (158—181).

I. Erbsen 158—165. a. Gelbe Felderbsen. Beschaffenheit der wässrigen Lösung 158. Beschaffenheit des Niederschlags 159. Zusammensetzung des Legumins: 1) aus filtrirter, 2) aus nicht filtrirter Lösung 159. 3) Reinigung durch Wiederauflösen in Kaliwasser 160. 4) Legumin aus zuvor mit Spiritus ausgekochten Erbsen 160. 5) Behandlung des Legumins mit Essigsäure 160—161. 6) Legumin aus dem Bodensatz der trüben, durch ein Sieb geschlagenen wässrigen Lösung 161. Ausbeute an Legumin 161. b. Grüne Felderbsen. Legumin daraus 161—162. c. Graue Felderbsen. Legumin daraus 162. d. Gelbe Gartenerbsen. Legumin daraus 162—163. — Kupferoxydverbindung des Erbsenlegumins 163—164. — Andre Proteinstoffe der Erbsen. 1) Eiweiss 164. 2) Fällung durch Kupfersalzlösung 164—165. 3) Fällung durch Kupfersalz und Kali 165.

II. Linsen 165—166. Beschaffenheit der Lösung und des Legumins 165—166. Zusammensetzung 166. Ausbeute 166.

III. Wicken 166—173. a. Gewöhnliche Futterwicke (Vicia sativa). Beschaffenheit der wässrigen Lösung: Entwicklung von Blausäure 167. Legumin 167. Ausbeute daran 167. Gehalt der Wicken an Amygdalin 168. Stickstoffreiche asparaginähnliche Substanz der Wicken 168—169. b. Saubohnen (Vicia faba). Beschaffenheit der Samen und wässrigen Lösung 169. Legumin daraus 170. Kupferoxydverbindung dieses Legumins 170—171. Andre Proteinstoffe der Saubohnen. 1) Eiweiss (?) 171. 2) Fällung durch essigsaures Kupfer 171—172. 3) durch Kupfersalz und Kali 172. Ausbeute an Legumin 172.

c. Pferdebohnen (Vicia faba minor). Beschaffenheit der Samen und der Lösung 172. Legumin daraus 173.

C. Bohnen.

Allgemeines 173. a. Weisse Gartenbohnen. Beschaffenheit der wässrigen Lösung, Darstellung des Legumins 173—174. Zusammensetzung des Legumins 174. Ausbeute 174. b. Gelbschalige Gartenbohnen: Beschaffenheit der Lösung und des Legumins daraus 174. Zusammensetzung des Legumins und Ausbeute 175.

Uebersicht der Resultate bei Untersuchung des Legumins 175—176. Aeltere Untersuchungen 176; von Norton und Rüling, Erbsenlegumin 177; Rüling und Rochleder, Bohnenlegumin 177; von Scherer, Rochleder, Noad und Löwenberg 177; Rüling und Völcker 178; Dumas und Cahours 178. Legumin der Hülsenfrüchte aus Südrussland 178—179. Eigenschaften und Verhalten des Legumins 179—181.

D. Oelsamen: Raps und Ricinussamen (181—187).

Allgemeines 181.

I. Raps (Brassica rapa oleifera). Rapskuchen. Verhalten bei Behandlung mit Wasser und Kaliwasser: Entwicklung von Senföl 181. Casein aus der Lösung 182.

II. Ricinussamen. Gehalt an Krystalloiden und Ansichten über die Zusammensetzung derselben 182—183. Untersuchungen von Pressrückständen der Ricinussamen 183. Darstellung Casein-ähnlicher Substanzen daraus 184. Zusammensetzung derselben 185. Gehalt an Phosphorsäure 185. Kupferverbindung des Caseins 185—186. 2) Eiweiss 186. 3) Anderweite Proteinstoffe 186—187. Gehalt der Samen an Amygdalin: Entstehung von Blausäure beim Anrühren des Ricinusmehls mit Wasser 187.

E. Lupinen und Mandeln (188—202).

Allgemeines 188.

I. Gelbe Lupinen. Bestandtheile der Samen 188. a. Das Conglutin. Darstellung 189. Zusammensetzung 189. Darstellung in grösserem Massstabe 190. Kupferverbindung des Conglutins 190—191. Ausbeute an Conglutin 191. Ueber die Darstellung des Caseins im Grossen 191—192. b. Andre Proteinstoffe. 1) Eiweiss. 2) Fällung mit grössern Mengen Essigsäure und essigsaurem Kupfer 193. Gehalt des Kupferniederschlags an Phosphorsäure 194. c. Sonstige stickstoffhaltige Bestandtheile der Lupinen. Organische Basen nach den Untersuchungen von Eichhorn, Siewert und Beyer 194—195. d) Die Säuren der Lupinen. 1) Oxalsäure 195. 2) Aepfelsäure 195—196. 3) Citronensäure 197.

II. Blaue Lupinen. Beschaffenheit der Samen und der wässrigen Lösung 197. Auflösung unter Zusatz von Kali 197. Zusammensetzung des Caseins 198. Behandlung des Caseins mit Essigsäure 198. Entbitterung der Lupinen 198—199.

III. Süsse Mandeln. Darstellung und Zusammensetzung des Conglutins 199.
IV. Bittre Mandeln. Darstellung und Zusammensetzung des Conglutins daraus 199—200.
Uebersicht der Resultate bei Untersuchung des Conglutins. Die Untersuchungen des Verf., von Dumas und Cahours, Norton und Löwenberg 200. Eigenschaften des Conglutins 201—202. — Gehalt von Legumin und Conglutin an Phosphorsäure und andern Aschenbestandtheilen 203—206. Asche von Legumin 203. Bestimmung der Phosphorsäure in der salzsauren Lösung des Legumins 203—204. Geringe Verminderung des Gehalts an Phosphorsäure bei wiederholtem Auflösen in Kali und Fällen mit Säuren 204; Legumin wahrscheinlich eine Phosphorsäureverbindung 204—205. Prüfung des Legumins auf Gehalt an Phosphor 205.

F. Einfluss der Mineralsalze der Samen auf die Löslichkeit des Legumins (206—210).

Gehalt der Leguminosen-Samen an basisch phosphorsauren Salzen 206. Zusammensetzung der Aschen der Fällungsflüssigkeiten von Legumin 207. Löslichkeit des Legumins in basisch phosphorsaurem Kali 208. Abnahme der Löslichkeit des Legumins bei vermindertem Phosphorsäuregehalt der Samen 208. Ueber die Aschen hart- und weichkochender Erbsen 208—210. Einfluss des harten Wassers auf Erbsen 210. Abnahme der Löslichkeit nach längerer Aufbewahrung der Erbsen 210. Literaturangaben 210—211.

Dritte Abtheilung.

Zersetzungsprodukte der Kleberproteinstoffe, des Legumins und Conglutins.

Allgemeines 212.
I. Zersetzung durch kochende Schwefelsäure. Natur und Darstellung der Produkte im Allgemeinen 213. a. Tyrosin 213—214. Leucin, Zusammensetzung, Eigenschaften und Reactionen 214. b. Glutaminsäure, Darstellung aus Kleberproteinstoffen, Conglutin und Legumin 215. Krystallform und Zusammensetzung 215—216. Eigenschaften 216. Optisches Verhalten 216. Salze 216—217. Zersetzung durch salpetrige Säure, Bildung von Glutansäure 217. Verhalten, Eigenschaften und Zusammensetzung der Glutansäure und ihrer Salze 218. Reduction der Glutansäure durch Jodwasserstoff, Bildung von Desoxyglutansäure 218. c. Asparaginsäure 218—222. Entstehung aus allen Proteinkörpern 218. Darstellung und Krystallform 219. Zusammensetzung 219. Salze: Kupfer-, Barium- und Silbersalz 219—220. Optisches Verhalten 220. Asparagin aus den Proteinkörpern beim Keimen der Samen und Bedeutung dieses Körpers bei der Bildung von Proteinstoffen 220. Active Aepfelsäure aus Asparaginsäure 221. Asparaginsäure aus thierischen Proteinstoffen nach Dr. Kreusler, Hlasiwetz und Habermann 221. Abwesenheit der Glutaminsäure unter den Zersetzungsprodukten dieser

Stoffe 221. Menge der Glutamin- und Asparaginsäure von verschiedenen Proteinstoffen 221—222. d. Anderweite Zersetzungsprodukte. Leucinimid 222—223. Unkrystallinische, amorphe Substanzen 223. Verhalten dieser letztern und Zusammensetzung im Allgemeinen 224.

II. Zersetzung durch übermangansaures Kali 224—227. Untersuchungen von Bechamp, Städeler, Löw und Tappeiner 224, von Dr. Pott 224. Zweck und Ausführung der Versuche 224—225. Produkte: 1) dem Casein ähnliche Substanz 225—226; 2) stickstoffhaltige Säuren, Asparaginsäure 226; 3) indifferente, stickstoffreiche, sirupöse Substanzen 226—227. Benzoesäure 226.

Vierte Abtheilung.

I. Uebersicht über die Resultate der Untersuchungen der Proteinstoffe der Samen. Eintheilung der Proteinstoffe 228—229. 1) Das Eiweiss 229—230. 2) Das Pflanzencasein 230—232. 3) Die Kleberproteinstoffe 232—233. Optisches Verhalten der sauren Lösungen der Proteinkörper 233.

II. Ungleicher Werth der Proteinstoffe der Samen bei der Ernährung 234—235. Verschiedenheit von den thierischen Proteinstoffen 235—236.

III. Berechnung der Proteinstoffe bei Analysen von Samen der Culturgewächse 236—237.

Fünfte Abtheilung.

Analytische Methoden (238—246).

1) *Bestimmung der Asche.* In den Kleberproteinstoffen geringe Menge Asche 238. Mängel der Aschebestimmung bei Legumin und Conglutin durch Verbrennung 238. Verbrennung mit phosphorsaurem Kalk 239. Brauchbarkeit dieser Methode 239. Asche in den Kupferoxydverbindungen 240.

2) *Bestimmung des Schwefels* 240.

3) *Bestimmung der Phosphorsäure* 240—241.

4) *Bestimmung des Stickstoffs* 241—242.

5) *Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff* 242. Verbrennung der Kleberproteinstoffe 242. Verbrennung von Eiweiss und Pflanzencasein für sich 242. Verbrennung von Eiweiss und Casein mit phosphorsaurem Kalk 243. Verbrennung der Kupferoxydverbindungen des Pflanzen-Caseins 244. Verbrennlichkeit der hornartigen Form von Casein und Eiweiss 244. Ausführung der Verbrennung 244. Verbrennungsofen von Dr. Glaser 245. Verbrennung mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome 245.

6) *Trocknung der Proteinstoffe* 245—246.

Erste Abtheilung.

Die Proteinstoffe der Samen der Getreidearten.

Weizen und Spelt.

Seit den Untersuchungen von Beccari*) ist bekannt, dass der Teig von Weizenmehl, knetet man ihn unter Wasser so lange aus, als dasselbe durch Aufnahme von Stärkemehl noch milchig getrübt wird, eine gelblich graue elastische Masse als Rückstand lässt, die den Namen Gluten oder Kleber erhalten hat.

Diese Masse, welche wesentlich aus Proteinstoffen nebst Resten andrer Bestandtheile des Mehls (Stärkemehl, Fette, Aschensubstanzen etc.) besteht und meist den grössten Theil der Proteinstoffe des angewandten Weizens enthält, bildet dem Gewicht nach immer einen beträchtlichen Theil des Weizenmehls, der mit dem Gehalt desselben an Stickstoff oder Eiweisskörpern überhaupt in ziemlich gleichem Verhältniss zu- oder abnimmt.

Bei keiner der andern Getreidearten lässt sich in gleich einfacher Weise eine so grosse Menge von Eiweisssubstanzen abscheiden; die meisten derselben geben, obwohl sie Kleberproteinstoffe enthalten, als Mehl angewandt bei gleicher Behandlungsweise nicht den geringsten Rückstand oder wenn man den Mehlteig in ein Tuch eingebunden unter Wasser ausknetet, eine sehr geringe Menge Substanz, die mit dem Weizenkleber wenig oder gar keine Aehn-

*) In fast allen Lehrbüchern der Chemie wird als der Entdecker des Klebers Beccaria genannt; die Abhandlung aber, welche von Gmelin (Handbuch d. Chemie, Bd. 7, p. 2357) in Bezug hierauf citirt wird: Common. Bonon. I 1, 122, hat nach Poggendorff, biographisch-literar. Handwörterbuch, p. 123, Beccari, Prof. der Medicin, Anatomie und Chemie am Institut zu Bologna, gest. 1766, zum Verfasser: de frumento etc. (Comment. Bonon. I b.)

lichkeit hat. Es kommen indessen auch Weizensorten vor, aus deren Mehl nur bei Anwendung gewisser einfacher Hülfsmittel Kleber gewonnen werden kann; von E. Millon wurden auch solche beobachtet, die keine Spur davon liefern.

Versuche, lange Zeit erst nach der Entdeckung des Glutens durch Beccari, angestellt, führten zu dem Schlusse, dass es keine homogene oder gleichartige Proteinsubstanz sei, sondern ein Gemenge mehrerer solcher, in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedener Stoffe; dieses Ergebniss wurde durch andere spätere Untersuchungen bestätigt.

Das Mengenverhältniss der einzelnen Kleberbestandtheile im Weizen und zu einander ist nicht constant, sondern vielfach wechselnd; je nach dem Zurücktreten oder Vorwalten des einen oder des andern dieser Bestandtheile können die Kleber von verschiedenen Weizensorten verschieden sein in ihren Eigenschaften und in der Zusammensetzung. Es ist demzufolge auch nicht allein die Menge des Klebers in einem Weizen oder Weizenmehl, welche deren Qualität und grössere oder geringere Brauchbarkeit zu den mancherlei Zwecken, zu denen sie verwandt werden, bedingt, sondern auch die Verschiedenartigkeit desselben, die durch die mannichfachen Mischungsverhältnisse der Bestandtheile herbeigeführt wird. Es ist auch die verschiedene Ausbildungsform der Samenkörner, die durch „glasig“ und „mehlig“, oder „hart“ und „weich“ bezeichnet wird, wesentlich dadurch bedingt, dass die Körner bestimmte Proteinstoffe in grösserer oder geringerer Menge im Verhältniss zu den übrigen enthalten.

Ausser dem Kleber enthält der Weizen geringe Mengen Eiweiss.

I. Der Kleber.

a. Darstellung des Klebers.

Die Auswaschung des Klebers durch Wasser gelingt, wie bekannt*), meist einfach in der Weise, dass man den Weizenmehlteig in die zuvor mit Wasser benetzte hohle Hand legt und, während ein dünner Wasserstrahl darauf fliesst, mit der andern Hand den Teig durch behutsames Drücken, Drehen und Wenden, oder bei etwas grösseren Mengen durch Hin- und Herwerfen aus einer Hand in die

*) Bibra, die Getreidearten etc. p. 179; ferner Gerhardt, Traité de chimie organique IV, p. 473.

andre und leises Drücken zwischen beiden Händen auspresst, bis ein zäher elastischer Rückstand erhalten wird, und diesen dann so sorgfältig als möglich unter entsprechender Behandlung auswäscht, bis das ablaufende Wasser keine Stärke mehr enthält. Einen zu diesem Auswaschverfahren geeigneten Mehlteig erhält man, wenn das Mehl mit 70—80 p. C. seines Gewichts im lufttrocknen Zustande Wasser angerührt wird und die Mischung alsdann etwa $^1/_2$ Stunde stehen bleibt; der Teig ist darnach sehr gleichartig, derb, meist zäh und elastisch und hält so fest zusammen, dass er sich leicht vollständig von glatten Gefässwänden ablösen lässt.

Doch nicht aus allen Sorten Weizenmehl kann in dieser Weise Kleber erhalten werden; es gelingt häufig nicht bei Mehl von weichen oder mehligen Weizen, wie ich bei Prüfung von 6 solcher Weizensorten fand (s. d. Nr. 3 u. 27 a. 31 a der später folgenden Tabelle) und nur unter einigem Verlust an Kleber bei altem Mehl, nach Angaben von v. Bibra*) und Rivot und nach einer einzigen eigenen Beobachtung an einem länger als 2 Jahr aufbewahrtem Speltmehl. Die Klebertheilchen besitzen in den genannten Fällen nur wenig Zusammenhang, so dass sie beim Auswaschen unter dem auffliessenden dünnen Wasserstrahl nicht an einander haften und in Form grober Flocken gleichzeitig mit der Stärke fortgespült werden.

Zur Gewinnung des Klebers aus diesen Mehlsorten zertheilte ich den Teig durch Kneten unter Wasser, goss die erhaltene Masse rasch auf ein sehr feines Haarsieb und bewirkte, indem dieses in der einen Hand gehalten mit der andern kräftig geklopft wurde, dass das Wasser mit der suspendirten Stärke durchlief, während die Kleberflöckchen zurückblieben; letztere liessen sich darnach, da sie nun leicht zusammenkleben, vollständig zu einem Klumpen vereinigen, welcher wie gewöhnlich weiter rein gewaschen werden konnte.**)

*) Die Getreidearten etc., p. 139.

**) Die sonst übliche und auch noch heute vielfach empfohlene Methode der Klebergewinnung: Einbinden des Mehlteigs in ein geeignetes Tuch von Seide, Leinen oder Baumwolle und Auskneten unter oft zu erneuerndem Wasser ist auch in den erwähnten Fällen viel besser durch das bezeichnete Verfahren, das gleich gute Resultate liefert und viel schneller zum Ziel führt, zu ersetzen; es ist nur erforderlich, das Sieb so fein anzuwenden, als man es überhaupt erlangen kann.

Der Kleber derartiger Weizenmehle ist sehr verschieden von dem, welchen andre Mehlsorten insbesondere von glasigen Weizen geben; derselbe ist zwar fest, aber bröcklich, nur wenig dehnbar und elastisch.

Weizen, deren Mehl bei diesem Verfahren gar keinen Kleber giebt, sind mir bis jetzt nicht vorgekommen.

Aus Mehl von glasigen oder übergehenden Weizen lässt sich der Kleber fast immer sehr leicht auswaschen, in einigen Fällen jedoch war ich ebenfalls genöthigt, das Sieb anzuwenden (z. B. Nr. 27 und 32 der Tabelle); die betreffenden Weizen waren aber hornartig zähe und äusserst schwierig zu feinem Mehl zu mahlen, während sie gewöhnlich spröde genug sind, um sich ohne Schwierigkeit mahlen zu lassen.

Ob ein Mehl gut auszuwaschen ist oder nicht, lässt sich schon bei der Teigbildung deutlich erkennen; binden die Klebertheilchen fest an einander, so entsteht bei Anwendung der früher bezeichneten Wassermenge ein fester, zäher und sehr dehnbarer, leicht als zusammenhängender Klumpen von der Unterlage abzulösender Teig; im andern Falle bildet sich eine anfänglich lockere, wenig klebende Masse, die erst nach einiger Zeit zusammenhängend, dehnbar und elastisch wird.

Das Wasser zum Auswaschen wandte ich möglichst kühl an, da verschiedene Versuche zeigten, dass bei etwas höherer Temperatur des Wassers, wie sie z. B. bei Sommerwärme entstehen kann, der Zusammenhang des Klebers vermindert und bewirkt wird, dass Theilchen davon leicht mit fortgerissen und einzelne Bestandtheile, (z. B. Pflanzenleim und Mucedin) theilweise weggewaschen werden. Hartes Wasser erleichtert die Operation in hohem Grade; ausserdem ist es von erheblichem Vortheil, statt mit destillirtem — oder Regenwasser mit Gypslösung einzuteigen; man erhält alsdann selbst aus den Mehlsorten, die bei Anwendung von reinem oder weichem Wasser nur mittelst des Siebes auszuwaschen sind und einen bröcklichen unelastischen Kleber geben, in derselben Weise wie bei andern Weizen leicht einen elastischen, dehnbaren und plastischen Kleber. Jedenfalls wird durch die im Wasser gelösten kohlensauren Salze und die schwefelsauren Erden die Auflösung und Wegspülung der Bestandtheile des Mehls verhütet, welchen der Kleber die ihm eigenthümlichen Eigenschaften verdankt.

Selbst bei sorgfältigstem Waschen bleibt im Kleber ein namhafter Rest an Stärke und Kleietheilchen zurück, um so mehr, je zäher und elastischer die Masse ist; die Fette und einige Aschenbestandtheile lassen sich natürlich ebensowenig durch Auswaschung fortschaffen. Löst man Kleber, von welchem das Wasser zuletzt völlig klar ablief, in kalihaltigem Wasser auf und lässt die Lösung kurze Zeit in der Kälte stehen, so setzt sich immer eine noch beträchtliche Menge Stärke, Kleie und Fettkügelchen zu Boden. Am leichtesten und zugleich am schnellsten lassen sich die bei Anwendung von reinem Wasser entstehenden Kleber der weichen Weizen sehr rein auswaschen, überhaupt alle, welche geringe Elasticität und eine krümliche oder bröckliche Consistenz besitzen, die auch bei völlig glasigen Weizen vorkommen.

Zeit des Auswaschens und Wassermenge sind bei derselben Quantität Mehl für verschiedene Mehlsorten sehr verschieden.

Spelt verhält sich wie Weizen. Ich hatte zur Untersuchung ein Speltmehl von grosser Feinheit — durch freundliche Vermittlung des Herrn Prof. E. Wolff in Hohenheim — erhalten, das sehr reich an Stickstoff war und eine beträchtliche Menge Kleber gab, der sich aber nur bei grosser Vorsicht in gewöhnlicher Weise auswaschen liess, nach zweijähriger Aufbewahrung nur mittelst des feinen Haarsiebes. Wurde dies alte Mehl mit Gypswasser eingeteigt und mit hartem Wasser gewaschen, so bot die Gewinnung des Klebers keinerlei Schwierigkeiten und war die Menge desselben etwas grösser.

b. Menge des Klebers in verschiedenen Weizensorten.

Bei keinem Auswaschverfahren ist es zu erreichen, dass die Proteinstoffe, die ihrer grössten Menge nach im Kleber zurückbleiben, mit diesem auch genau in der Menge erhalten werden, in welcher sie sich in dem angewandten Mehl finden; eine sehr geringe Quantität davon wird in Form sehr feiner Flocken losgerissen und mit fortgespült; einige Bestandtheile, wie Pflanzenleim und Mucedin sind nicht völlig unlöslich in Wasser und überdies wegen ihres geringeren Zusammenhangs im feuchten Zustande der Auswaschung durch Wasser, insbesondere wenn dasselbe nicht recht kühl ist, bei starker Reibung während des Ausknetens ausgesetzt. Indessen geht in Folge dieser Verhältnisse meist nur eine geringe Menge Substanz verloren. Grösserer Verlust entsteht bei nicht

sehr feinem Mehl dadurch, dass die gröberen Theilchen darin nicht genügenden Zusammenhang mit der übrigen Masse erlangen, daher losgelöst werden und in den Stärkeabsatz mit übergehen. Ein und derselbe Weizen wird um so mehr Kleber liefern müssen, je feiner das Mehl davon gemahlen ist, vorausgesetzt, dass eine Scheidung in verschiedene Mehlsorten nicht stattgefunden hat.

Bestimmungen über den Gehalt verschiedener Weizensorten an auswaschbarem Kleber sind bis jetzt nur von E. Millon in grösserer Anzahl mitgetheilt worden; da sie manches Interesse darbieten, glaube ich sie in möglichster Kürze mit anführen zu müssen. Der Kleber wurde auf dem Siebe ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen.

Stickstoff- und Klebergehalt einiger Weizensorten

nach **E. Millon.**

I. Weizen, im Jahre 1848 *in der Umgegend von Lille erbaut.*	Wasser p. C.	Stickstoff p. C.	Proteinstoffe, berechnet aus dem Gehalt an Stickstoff p. C.	Trockner Gluten p. C.
1. Spanischer Weizen, weich, grosse und weisse Körner	16,5	1,936	12,06	9,9
2. Englischer rother Weizen, weich	17,1	1,659	10,35	6,0
3. do. do.	—	1,929	12,05	10,2
4. Bartweizen, weich und weiss	17,1	1,739	11,08	9,0
5. do. do.	17,1	1,885	11,78	9,1
6. do. do.	17,0	1,736	10,80	8,7
7. do. do.	17,1	1,637	10,23	8,2
8. Wunder - Weizen, Körner mit etwas hornartigem Bruch	17,7	2,084	13,02	12,3
9. Weicher, weisser W., Körner mit etwas hornartigem Bruch	—	1,975	12,34	11,72
II. Weizen, 1852 *u.* 53 *in der Umgegend von Algier und unter benachbarten Breitegraden erbaut.*				
10. Weicher, weisser Weizen, Körner mit mehligem, sehr wenigem hornartigem Bruch	13,70	1,785	11,15	9,0

	Wasser p. C.	Stickstoff p. C.	Proteinstoffe, berechnet aus dem Gehalt an Stickstoff p. C.	Trockner Gluten p. C.
11. do. do., Guyotville erbaut	12,23	1,588	9,92	4,8
12. Nr. 11, weiche, von den halbharten gesonderte Körner	—	—	—	0,0
13. Nr. 11, harte, von den weichen gesonderte Körner	—	—	—	11,8
14. Etwas röthlicher, weicher Weizen, mit einer grossen Menge halbharter Körner	13,01	1,874	11,71	12,52
15. Wie 14; weiche, gemischt mit einer gross. Menge harter Körner	13,19	1,909	11,93	12,37
16. Weicher Weizen von Mitidja; mit einigen halbharten Körnern	12,60	1,972	12,32	11,60
17. Andrer Weizen von Mitidja, mit viel halbharten Körnern	—	2,435	15,21	14,30
18. Rother, harter W., von d. Provinz Oran	12,01	2,141	13,38	14,87
19. Weisser, harter W., Prov. Constantine	12,15	2,088	13,05	13,93
20. Harter Weizen von Mitidja	12,67	2,21	13,81	16,66
21. W. von Lagouot, halbharte u. weiche Körner	—	2,031	12,69	11,38
22. W. von Odessa	—	2,729	17,04	17,40

Nach diesen Bestimmungen schwankt die Menge des Klebers von 0,0 — 17,4 p. C.; die harten Weizen oder solche, welche eine grosse Menge harter oder halbharter Körner neben den weichen enthielten, gaben im Durchschnitt eine etwas grössere Quantität Kleber, als die überwiegend weichen, mehligen Weizen, und unter diesen fanden sich sehr kleberarme Sorten (Nr. 2 u Nr. 11). Die weichen Körner von Nr. 11 für sich untersucht gaben gar keinen Kleber. Die nächstjährige Ernte desselben Weizens (1853) erwies sich gleichfalls als kleberarm, Millon fand nur 3,5 p. C.

Zufolge dieser Beobachtungen kommt Millon zu dem Schluss, dass Weizensorten existiren, die keinen Kleber enthalten *), — ein Schluss, der durch die mitgetheilten Resultate der Bestimmungen doch nicht vollständig erwiesen ist, da der Weizen Nr. 11 ohne Sonderung der Körner in harte und weiche, immer noch 4,8 und 3,5 p. C. Rückstand gab, der, wenn auch dem Kleber sehr wenig ähnlich, — er bildete eine trockne, zerreibliche Substanz — doch wohl aus Proteinstoffen bestand.

v. Bibra hat bei seinen Untersuchungen des Weizens und Weizenmehls „selten über 8 p. C. Kleber, für die lufttrockne Substanz berechnet", erhalten. Ich gab in meinen Abhandlungen über den Weizenkleber den Gehalt der angewandten Mehlsorten (von ostpreussischen Weizen stammend) zu 28,1 p. C. frischen und 7,7 p. C. trocknen Kleber an.

In der folgenden Tabelle habe ich die Resultate zusammengestellt, welche die Untersuchung einer grösseren Anzahl von Weizensorten über den Gehalt an Wasser, Stickstoff und Kleber, das Verhältniss der Menge Stickstoff im Kleber zur Gesammtmenge des in den Mehlen oder Körnern vorhandenen Stickstoffs, so wie zu dem in anderen Proteinstoffen vorhandenen, ergeben hat.

Zur Beurtheilung des Werthes der mitgetheilten Zahlen ist folgendes zu bemerken nöthig. Die Weizen wurden, nachdem sie völlig rein gelesen waren, im Laboratorium selbst auf einer Bogardus-Mühle, wie sie Mohr in seiner „pharmaceutischen Technik" beschreibt, so lange gemahlen, bis mittelst Absieben des Mahlproducts durch ein sehr feines Haarsieb etwa 60 p. C. des Weizens als feines Mehl gewonnen waren. Der Kleber wurde aus dem Teig von 10—20 Grm. Mehl mit grösster Vorsicht, wenn nöthig, anfänglich unter Anwendung eines feinen Haarsiebes ausgewaschen, — stets mit Regenwasser und Einteigen mit destillirtem Wasser — und die Auswaschung fortgesetzt, bis die in einer Glasschale aufgesammelten und von Zeit zu Zeit ausgegossenen Waschwasser eine nur sehr geringe, eben noch sichtbare Trübung zeigten und nach längerer Zeit erst eine sehr geringe Menge Stärke absetzten; man presste dann etwa zurückgehaltenes Wasser vorsichtig ab, wog den

*) „Der Weizen von Guyotville, der zwei Jahre hintereinander in einer durch ihren Getreidebau berühmten Gegend erbaut war, liess keinen Zweifel über die fortdauernde Existenz glutenfreien Weizens mehr übrig." Millon, Journ. f. pract. Chem. 61, 343.

frischen Kleber zwischen Uhrgläsern und trocknete darnach anfänglich (30—36 Stunden) bei Wasserbadhitze, zuletzt bei 115—120° C. im Luftbade, bis die Gewichtsabnahme nach vorausgegangenem mehrstündigen Trocknen nur 1 Milligrm. oder weniger betrug. Völlig trocken und noch warm lässt sich der Kleber leicht zerstossen und zu feinem Pulver zerreiben. Bisweilen jedoch ist es nöthig, die zu pulvernde Masse wiederholt bei 120° einige Zeit zu erhitzen, um den erwünschten Grad von Feinheit zu erlangen. Um übrigens die schwer und langsam trocknende Substanz möglichst rasch wasserfrei zu erhalten, muss man sie, nachdem sie 2—3 Stunden im Wasserbadtrockenschrank gestanden hat, mittelst eines feinen blanken Messers vom Glase ablösen, abheben und in kleine Stücke zerschneiden, was sich leicht und schnell und, da die Masse ihre Klebrigkeit verloren hat, ohne den geringsten Verlust ausführen lässt; hierdurch wird auch verhütet, dass sie an die Unterlage festklebt und bei der mit der allmäligen Austrocknung verbundenen starken Zusammenziehung eine Menge Glassplitter mit losreisst.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde der fein geriebene Kleber bei 120° wieder völlig getrocknet; die Weizenkörner sind, grob zerstossen, bei 110°, und darnach fein zerrieben und wieder bei 110° getrocknet worden, ebenso Mehl. Der Stickstoff wurde in bekannter Weise immer mittelst Platinchlorid und Wägung des aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platins bestimmt.

Die Gesammtmenge der Proteinstoffe in Körnern und Mehl ist berechnet durch Multiplication des gefundenen procentischen Gehalts an Stickstoff mit 6, da ich für die Proteinstoffe des Weizens den nachgewiesenen Minimalgehalt an Stickstoff 16,66 p. C. annehmen muss.

Die Beschaffung der verschiedenen Weizensorten verdanke ich grösstentheils der Freundlichkeit der Herren Prof. Dr. Körnicke und Dr. Oemichen; die 3 südrussischen Weizen 1—3 waren durch Vermittlung des Herrn Dr. Kreusler direkt aus den betreffenden Gegenden bezogen.

Zur Abkürzung drücke ich die Beschaffenheit der Samen durch folgende Zeichen aus:

Glasig, oder hart, hornartiger Bruch = ○.
Mehlig oder weich . . . . . = ⊙.
Uebergehend, halbhart oder halbweich = ○⊙.

Bei gemischten Weizen drückt die Reihenfolge der Zeichen, das voranstehende für die vorwaltende Körnerart, zugleich das Mengenverhältniss, in welchem die einzelnen Arten von Körnern nach Schätzung vorhanden waren, aus. Die Weizen, bei welchen der Kleber mittelst des Siebes ausgewaschen werden musste, sind mit einem*) bezeichnet; bei einigen der letztern wurde je eine Probe Mehl auch mit Gypslösung eingeteigt und mit hartem Wasser ausgewaschen, alle übrigen Bestimmungen sind unter Anwendung von destillirtem und Regenwasser ausgeführt.

Die untersuchten Weizen sind folgende:

1. Sommer-Weizen aus Süd-Russland, Gouvernement Jekaterinoslaw. ○.
2. „ dgl. „ Cherson. ○ + ○⊙.
*3. Winter-Weizen dgl. „ Cherson. ○⊙ + ⊙.
4. Rheinischer Sommer-W., Versuchsfeld zu Poppelsdorf. ○.

Ernte 1869.

5—12. Sommer-W, im ökonom.-botanischen Garten der Akademie Poppelsdorf cultivirt: 1870.

5. Gallizischer Sommer-W., Triticum vulgare. ○.
6. Gelbähriger Sommer-Binkel.W., Trit. vulg. ○.
7. Weiss- und gelbähriger Sommer-Igelw., Trit. boeoticum. ○.
8. Blauähr. Sommer-Bartweizen, Trit. vulg. ○.
9. Weisser gemeiner do. do. ○.
10. Victoria-Weizen do. ○.
11. Braunsamiger Sommer-Igelw. do. ○.
12. Fern-Weizen do. ○.
13. Hart-W. aus Algier. ○.
14. Weizen aus dem Banat, ○ mit wenig ⊙.
15. do. „ Neuschottland. ○.
16. Sommer-W., Vers.-Feld, 1871, ○.
17. Rheinischer Kling-W., Vers.-Feld, 1871, ○.
18. Ungarischer W., von Kezthely, ○.
19. Ungarischer Sommer-W., Vers.-Feld, 1871, ○.
20. Winter-W., von Priesa bei Meissen in Sachsen, ○ + ○⊙ + ⊙.
21. Bismark-W., Vers.-Feld, 1871, ○ + ○⊙ + ⊙.
22. Frankensteiner W., von Frankenstein in Schlesien, ⊙ + ○ + ○⊙.
23. Kujawischer W., von Kopelnik, Posen, ⊙ + ○ + ○⊙.
24. Kaiser-W., von Proskau, Schlesien, ○ + ⊙ + ○⊙.
25. Winter-W., von der Aar, ⊙ + ○⊙ + ○.
26. do. von Brodersdorf, bei Kiel, ⊙ + ○ + ○⊙.
*27. Rother engl. W., Trit. turgidum, ökonom.-botan. Garten zu Poppelsdorf, ○⊙.
*28. Winter-W., von Liebstadt in Sachsen, ⊙ mit wenig ○⊙.

29. Kessingland-W.), Vers. Feld, 1871, ⊙ mit wenig ○⊙. (a. mit Regenwasser ausgewaschen, b. mit Gipslösung und hartem Wasser ausgewaschen.)

*30. Hallet's genealogischer W., Vers.-Feld, 1871, ⊙ + ○ + ○⊙. (a. mit Regenwasser, b. mit Gipslösung und hartem Wasser ausgewaschen.)

31. Blumen-W.) von Schieritz bei Meissen in Sachsen ⊙ + ○⊙ + ○. (a. mit Regenwasser, b. mit Gipslösung u. hartem W. ausgewaschen.)

32. Set. Helena-W.**), Vers.-Feld, 1871, seit einer Reihe von Jahren ohne Dünger gebaut, ○ + ○⊙ + ⊙.

33. Speltmehl, von Hohenheim, Würtemberg. —

Die Columnen der Tabelle bezeichnen:

a. Wassergehalt der Körner.
b. Stickstoffgehalt der bei 110° getrockneten Körner.
c. Wassergehalt des Mehls.
d. Stickstoffgehalt des bei 110° getrockneten Mehls.
e. Gesammtgehalt des trocknen Mehls an Proteinstoffen, berechnet durch Multiplication der Zahlen in d mit der Zahl 6.
f. Kleber, bei 120° getr., ber. auf 100 Th. getr. Mehl.
g. Frischer Kleber, berechnet auf 100 Th. lufttr. Mehl.
h. Trockensubstanz in 100 Th. frischem Kleber.
i. Stickstoffgehalt des trocknen Klebers.
k. Menge des Stickstoffs im Kleber (Kleberstickstoff) von 100 Th. getr. Mehl.
l. k in Procenten des Gesammt-Stickstoffs von 100 Th. trocknem Mehl.
m. Menge des Stickstoffs der in die Auswaschflüssigkeit übergegangenen Proteinstoffe, Differenz der Zahlen in d. u. k.
n. m in Procenten des Gesammtstickstoffs von 100 Th. getr. Mehl.

---

*) Die Weizen 29 und 31 werden von Müllern oder Bäckern nicht gern gekauft; 29 verschmiert angeblich die Steine und bäckt sich ohne Zusatz von glasigem Weizen schlecht; 31 soll viel Mehl aber verhältnissmässig wenig Backwaare geben.

**) Dieser Weizen enthielt neben vollkommen ausgebildeten viele unausgebildete und stark zusammengeschrumpfte Körner. Er war wie der Weizen Nr. 27 sehr schwierig zu mahlen und gab ein sehr unansehnliches Mehl.

Nr. des Weizens	Körner. Gehalt an a. Wasser	Körner. Gehalt an b. Stickstoff	Mehl. Gehalt an c. Wasser	Mehl. Gehalt an d. Stickstoff	Mehl. Gehalt an e. Proteinsubstanz ber.	Mehl. Gehalt an f. Kleber trocken	Mehl. Gehalt an g. Kleber frisch	Kleber. Gehalt an h. Trockensubstanz	Kleber. Gehalt an i. Stickstoff	Mehl. Gehalt an k. Kleberstickstoff in 100 Th. trockn. Mehl	Mehl. Gehalt an l. Kleberstickstoff in p. C. des Gesammtstickstoffs	Mehl. Gehalt an m. Stickstoff in andrer Verbindung in 100 Th. trockn. Mehl	Mehl. Gehalt an n. Stickstoff in andrer Verbindung in p. C. des Gesammtstickstoffs	Beschaffenheit des Weizens
1	11,81	3,41	12,54	3,27	19,62	19,70	55,00	31,35	13,73	2,67	81,7	0,60	18,3	○.
2	13,11	3,07	13,10	2,84	17,04	16,00	42,70	32,56	14,02	2,24	78,9	0,60	21,1	○ + ○⊙.
*3	12,90	2,51	13,41	2,53	15,18	14,14	38,96	31,44	13,07	1,85	73,1	0,68	26,9	○⊙ + ⊙.
4	16,16	3,42	15,90	3,38	20,28	19,21	47,65	33,91	13,75	2,66	79,7	0,72	21,3	○.
5	13,21	3,20	14,47	3,36	20,16	20,16	53,94	31,97	14,70	2,96	88,1	0,40	11,9	○.
6	13,27	2,96	14,33	2,80	16,80	17,95	45,66	33,70	12,87	2,31	82,5	0,49	17,5	○.
7	13,80	3,63	13,43	3,66	21,96	20,74	67,19	26,74	14,93	3,09	84,5	0,57	15,5	○.
8	14,19	3,25	13,84	3,56	21,36	21,35	63,15	29,12	14,40	3,07	86,3	0,49	13,7	○.
9	13,33	3,17	14,09	3,14	18,84	19,09	51,12	32,10	13,24	2,52	80,3	0,62	19,7	○.
10	14,33	3,44	14,51	3,81	22,86	21,27	56,08	32,61	13,94	2,97	78,0	0,84	22,0	○.
11	13,76	2,95	13,96	2,75	16,50	17,00	45,82	31,91	12,54	2,13	77,5	0,62	22,5	○.
12	13,87	3,11	14,00	3,53	21,18	19,83	54,62	31,23	13,80	2,74	77,7	0,79	22,3	○.
13	13,00	2,17	13,00	2,15	12,90	12,64	30,96	35,64	12,93	1,63	75,4	0,52	24,6	○.
14	12,62	3,08	13,81	3,07	18,42	16,87	42,80	34,00	14,08	2,38	77,6	0,69	22,4	○ mit wenig ⊙.
15	13,20	3,11	13,93	3,30	19,80	19,16	45,97	35,82	13,22	2,53	76,7	0,77	23,3	○.
16	15,88	2,62	15,44	2,80	16,80	16,17	38,63	34,36	13,88	2,24	80,0	0,56	20,0	○.
17	15,55	2,61	15,42	2,51	15,06	15,56	38,27	34,38	13,45	2,09	83,5	0,42	16,5	○.
18	13,78	2,57	14,35	2,64	15,84	13,85	35,48	33,43	15,25	2,11	80,0	0,53	20,0	○.
19	14,81	2,50	15,28	2,43	14,58	14,80	37,67	33,29	13,56	2,01	82,7	0,42	17,3	○.
20	16,77	2,30	16,24	1,93	11,58	12,45	29,95	34,82	13,33	1,66	86,0	0,27	14,0	○ + ○⊙ + ⊙.
21	14,37	2,51	15,31	2,66	15,96	14,88	37,62	33,49	14,04	2,09	78,6	0,57	21,4	○ + ○⊙ + ⊙.
22	14,40	2,01	15,07	1,75	10,50	11,27	25,50	34,55	12,74	1,44	82,3	0,31	17,7	⊙ + ○ + ○⊙.

Nr. des Weizens	Körner. Gehalt an		Mehl. Gehalt an					Kleber. Gehalt an		Mehl. Gehalt an				Beschaffenheit des Weizens
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.	l.	m.	n.	
	Wasser	Stickstoff	Wasser	Stickstoff	Proteinsubstanz ber.	Kleber trocken	Kleber frisch	Trockensubstanz	Stickstoff	Kleberstickstoff in 100 Th. trockn. Mehl	Kleberstickstoff in p. C. des Gesammtstickstoffs	Stickstoff in andrer Verbindung in 100 Th. trockn. Mehl	Stickstoff in andrer Verbindung in p. C. des Gesammtstickstoffs	
23	16,01	2,30	15,94	2,04	12,24	12,33	29,88	34,71	12,97	1,55	76,00	0,49	24,00	⊙ + ○ + ○⊙.
24	15,42	2,01	15,39	1,65	9,90	10,65	26,36	34,17	12,74	1,36	82,5	0,29	17,5	○ + ⊙.
24 a	14,68	1,93	15,52	1,68	10,08	8,52	20,34	35,42	13,95	1,19	70,9	0,49	29,1	⊙ ausgeles. Körner.
b	15,06	2,21	15,36	2,05	12,30	12,33	30,07	34,72	12,94	1,60	78,1	0,45	21,9	○ do. do.
25	15,46	2,21	15,64	1,94	11,64	11,10	26,71	35,04	14,76	1,64	84,6	0,30	15,4	⊙ + ○⊙ + ○.
26	16,51	2,14	16,24	2,03	12,18	12,13	29,55	34,38	13,87	1,68	82,8	0,35	17,2	⊙ + ○ + ○⊙.
*27	—	—	15,41	2,68	16,08	13,07	30,16	36,67	13,73	1,79	66,8	0,89	33,2	○⊙.
*28	14,11	1,63	13,91	1,62	9,72	9,54	22,55	36,43	12,77	1,22	75,3	0,40	24,7	⊙ mit wenig ○⊙
*29 a	17,14	2,03	16,91	1,71	10,26	8,36	18,99	37,00	14,15	1,18	69,0	0,53	31,0	do. do.
b	17,14	2,01	16,91	1,71	10,26	9,15	23,04	34,04	13,80	1,26	73,1	0,46	26,9	
*30 a	15,53	1,92	15,83	1,78	10,68	10,41	24,11	36,41	12,84	1,34	75,3	0,44	24,7	⊙ + ○ + ○⊙.
b	15,53	1,92	15,83	1,78	10,68	9,42	23,46	33,82	13,60	1,28	72,0	0,50	28,00	
*31 a	15,26	1,86	15,11	1,60	9,60	9,11	20,38	37,94	14,01	1,28	83,1	0,26	16,9	⊙ + ○⊙ + ○.
b	15,26	1,86	15,11	1,60	9,60	9,11	22,89	33,79	13,03	1,19	77,4	0,35	22,6	
32	15,10	2,53	15,43	2,40	14,40	11,64	29,98	32,86	13,84	1,61	67,1	0,79	32,9	○ + ○⊙ + ⊙.
33	—	—	13,90	2,98	17,98	15,46	38,60	34,48	13,90	2,15	72,2	0,83	27,8	Unbekannt.

Aus den Resultaten dieser Bestimmungen ergiebt sich zunächst als Thatsache, dass die untersuchten sehr verschiedenartigen und aus verschiedenen Gegenden stammenden Weizen sämmtlich Kleber enthielten und dieser selbst aus dem Mehl der zum Theil stickstoffarmen weichen Sorten, so wie der aus einem Weizen (Nr. 24) mit möglichster Sorgfalt ausgelesenen mehligen Körner dargestellt werden konnte.

Der Gehalt schwankt von $8{,}_{36}$ — $21{,}_{35}$ pCt. an trocknem Kleber für getrocknetes und von $18{,}_{99}$ — $67{,}_{19}$ pCt. frischen wasserhaltigem Kleber für lufttrockenes Mehl.

Gleichwohl kann die Existenz kleberfreier Weizen — was übrigens nicht so zu verstehen ist, dass sie keinen der im Kleber vorkommenden Protëinstoffe enthalten, — nach den Untersuchungen von Millon nicht bezweifelt werden; sie scheinen jedoch selten zu sein. Vielleicht auch erstreckt sich das Verschwinden des Klebers nur auf einen Theil der Körner mancher Weizen, der dann im Gemisch mit glasigen oder übergehenden Körnern — und sehr viele Weizen sind solche Gemenge — kleberhaltiges Mehl liefert. Ich halte es aber auch für nicht ganz unwahrscheinlich, dass durch Anwendung von Gypslösung (oder der Lösung eines andern Salzes) zur Teigbildung und Auswaschen mit hartem Wasser aus dem Mehl solcher Weizen Kleber erhalten werden kann. Bei einigen käuflichen Weizenmehlsorten beobachtete ich allerdings ebenfalls einen fast vollständigen Mangel an Kleber, von dem ich auch mittelst der Sieb-Auswaschung höchst geringe Mengen, in einem Falle gar nichts erhielt und bei denen die Anwendung von Gypslösung und hartem Wasser erfolglos war; einige Mittheilungen über Resultate der Untersuchung dieser Mehle folgen später.

c. Verhältniss zwischen dem Stickstoff- und Klebergehalt der Weizen.

Im Allgemeinen nimmt die Menge des Klebers mit dem Gehalt des Weizens oder des Mehls an Stickstoff in ziemlich gleichem Verhältniss zu oder ab und ist diesem nahezu entsprechend grösser oder geringer. Es geht dies aus folgender Zusammenstellung der Stickstoffgehalte vom Mehl, nach aufsteigender Menge geordnet, und der Gehalte an Kleber deutlich hervor.

Stickstoff	Kleber trocken	Stickstoff	Kleber	Stickstoff	Kleber
*1,60	9,11	2,40	11,64	**3,07	16,87
*1,62	9,54	2,43	14,80	3,14	19,09
1,65	10,65	2,51	14,14	3,27	19,70
*1,68	8,52	*2,53	15,56	3,30	19,16
*1,71	8,36	**2,64	13,85	3,36	20,16
1,75	11,27	2,66	14,88	3,38	19,21
*1,78	10,41	*2,68	13,07	3,53	19,83
1,93	12,45	2,75	17,00	3,56	21,35
1,94	11,10	2,80	16,17	3,66	20,74
2,03	12,13	2,80	17,95	3,81	21,27
2,04	12,33	2,84	16,90		
2,05	12,33	2,95	15,46		
2,15	12,64				

Dasselbe ergiebt sich, wenn man die Stickstoffgehalte der Körner und die gefundenen Mengen Kleber vergleicht, womit auch die oben mitgetheilten Millon'schen Untersuchungen im Wesentlichen übereinstimmen.

Ausnahmen zeigen sich namentlich bei den weichen Weizen, bei denen der Gehalt an Kleber grösstentheils etwas geringer ist, als bei andern von gleichem oder ähnlichem Stickstoffgehalt; sie finden sich aber auch bei einigen glasigen Weizen (z. B. bei den mit **] bezeichneten Nr. 18 und 14 der Tabelle). Bei gemischten Sorten enthalten die mehligen Körner zwar weniger Stickstoff und Kleber*), als die glasigen, aber das Verhältniss zwischen Stickstoff und Kleber ist bei beiden Arten von Körnern nur wenig verschieden; wie die Tabelle nachweist, findet sich in diesen Sorten häufig sogar ein grösserer Theil des Stickstoffs in Form auswaschbaren Klebers (s. Nr. 20, 22, 25, 26), als in durchweg glasigen, was übrigens auch bei mehligen vorkommt (Weizen Nr. 31).

Es scheint mir daraus hervorzugehen, dass die eigenthümliche Ausbildung der mehligen oder weichen Körner in keinem nähern und nothwendigen Zusammenhange steht mit ihrem Gehalt an Stickstoff und Kleber**); überdies haben auch schon die Arbeiten von

*) Dies wurde zwar schon von Reiset (Journ. f. pract. Chemie Bd. 59, 342) nachgewiesen; doch bestimmte derselbe nur den Stickstoffgehalt voller und magerer Körner und berechnete daraus den Kleber.

**) In ähnlichem Sinne spricht sich v. Bibra (die Getreidearten und das Brot p. 256—257) aus; doch sind Kleberbestimmungen von ihm nicht ausgeführt worden.

Laskowsky und von v. Bibra dargethan, dass der Stickstoffgehalt mehliger Weizen oft viel grösser ist, als der der andern Art.

d. Gehalt des Klebers an Trockensubstanz und Stickstoff.

Bei Vergleichung der in der Tabelle mitgetheilten, auf Gehalt an Trockensubstanz und Stickstoff bezüglichen Zahlen findet man zum Theil sehr erhebliche und beachtenswerthe Unterschiede, die in dem vorliegenden Falle nicht durch nachlässiges oder ungenügendes Auswaschen mit Wasser etc. erklärt werden können; sie zeigen daher, ebenso wie die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, unzweifelhaft an, dass die Kleber verschiedener Weizen die einzelnen Proteinstoffe in sehr abweichendem und mannichfaltigem Verhältniss gemischt enthalten müssen.

Die Trockensubstanz ist bei Kleber von nur 2 der stickstoffreichsten Weizen Nr. 7 und 8 geringer als 30 pCt., im Uebrigen schwankt ihre Menge von 31,2 bis 37,9 pCt. und bei den meisten Weizen von 33 — 35 pCt. Es erscheint aber der Beachtung werth, dass die Weizen mit schlecht auszuwaschendem Kleber in fast allen der beobachteten Fälle Kleber von verhältnissmässig hohem Gehalt an Trockensubstanz und dem entsprechend von geringerem an Wasser gaben; es wurde gefunden in

	27	28	29	30	31	
Trockensubstanz	36,67	36,43	37,00	36,41	37,94	p. C.
Wasser	63,33	63,57	63,00	63,59	62,06	p. C.

Diese Eigenthümlichkeit schwand aber bei Anwendung von Gypslösung und hartem Wasser (s. die Tabelle Nr. 29^b, 30^b und 31^b).

Auch der Gehalt an Stickstoff ist ungleich gross; als geringste Menge wurde in der Trockensubstanz gefunden 12,54 pCt., als höchste 15,25 pCt., als Mittel sämmtlicher Bestimmungen 13,64 pCt., von welchen die einzelnen Resultate in der Art abweichen, dass sie in 17 Fällen weniger, in 18 dagegen mehr als dieses Mittel betragen. Sieht man von dem Einflusse des grössern oder geringern Gehalts an Resten andrer Bestandtheile des Mehls ab, so wird man durch die Ergebnisse der Bestimmungen zu dem Schluss geführt, dass die Weizen stickstoffreichere und stickstoffärmere Kleber enthalten, bei der einen Art also die stickstoffreichern, bei der andern die stickstoffärmern Proteinstoffe in vorwaltender Menge vertreten sind.

e. Verhältniss zwischen Stickstoff im Kleber und in den auswaschbaren Proteinstoffen zum Gesammtstickstoff des Mehls.

Die Mengen an trocknem Kleber und die berechneten Gehalte von Proteinstoffen, also die Zahlen der Columnen t und e weisen, wenn man sie vergleicht, meist nur unbedeutende Unterschiede auf, bisweilen sind die Zahlen nahezu gleich. Darnach könnte es scheinen, als ob die betreffenden Weizensorten nur Kleber, allen Stickstoff nur in Form dieses Gemisches und keine andern Proteinsubstanzen enthielten. Und in der That ist Millon auf diesem Wege zu dem Schlusse gelangt, dass die harten und glasigen Weizen ausser Kleber keine oder nur sehr geringe Mengen anderer Proteinkörper, die weichen vorwiegend diese, also wesentlich Eiweiss, weniger an Kleber enthalten.

Nach den mitgetheilten Stickstoffbestimmungen ist aber der Auswaschrückstand, als ein noch sehr unreines Gemisch von Porteinstoffen, das $1^1/_2 - 3^1/_2$ pCt. Stickstoff weniger enthält, als in den reinen Kleberproteinkörpern als geringster Gehalt gefunden wird (16,66 pCt.); derselbe kann demzufolge nur einen Theil der gesammten Menge an Stickstoff und Proteinstoffen der Samen enthalten, während ein anderer Theil davon in die Auswaschflüssigkeit übergeht, gelöst oder ungelöst ist zunächst gleichgültig.

Ich habe für die untersuchten Weizen die Menge des Kleberstickstoffs (Columne k) und durch Abzug dieser von dem Gehalt des Mehls an Stickstoff die Quantität des ins Auswaschwasser übergegangenen (Columne m), ferner das Verhältniss beider zur Gesammtmenge des Stickstoffs im Mehl (Columne l und n) berechnet Es ergiebt sich hierbei, dass die Mehle, im Mittel sämmtlicher Bestimmungen 78,3 pCt. Stickstoff als Kleber, 21,7 pCt. dagegen in andern Proteinsubstanzen enthielten; im Vergleich zu diesem Mittel zeigten 21 Mehlsorten mehr oder ebensoviel wie dieses, 14 dagegen weniger Kleberstickstoff, und unter diesen letztern findet man einige, welche um mehr als 5 pCt. unter dem Mittel bleiben. Es sind dies Mehle von weichen und aus weichen, übergehenden oder glasigen Körnern gemischten Weizen (Nro. 27, 29, 24a, 32 und 33); man hat sonach einige Berechtigung zu der Annahme, dass ähnliche Weizen im Vergleich zu dem obigen Mittel häufig vielleicht wesentlich weniger Stickstoff als Kleber, dagegen eine etwas grössere Menge davon in

löslichen oder durch Wasser wegzuspülenden Proteinstoffen enthalten. In der Tabelle findet man Beweise aber auch für das Gegentheil (Nr. 31, 26, 25, 22).

f. Menge des reinen Klebers und der Gehalte an andern Mehlbestandtheilen im rohen Kleber.

Die Menge des reinen Klebers kann aus dem Gesammtgehalt an Proteinstoffen im Mehl oder Weizen annähernd berechnet werden, wenn man die für Proteinstoffe gefundenen Prozentzahlen (Columne e) mit $0{,}783$ (dem oben gefundenen mittleren Gehalt an Kleberstickstoff entsprechend) multiplicirt. Genauer aber berechnet sie sich aus den Zahlen, welche die Menge des Kleberstickstoffs in 100 Th. trockenem Mehl angeben, wenn man diese mit $6\left(=\frac{100}{16{,}66}\right)$ multiplicirt. Eine Vergleichung der auf diese Weise ermittelten Gehalte mit den durch Auswaschung erhaltenen Klebermengen zeigt, dass alle Kleber noch ziemlich reich an anderweiten Mehlbestandtheilen sind und sich nur bis zu einem gewissen Grade, je nach der Beschaffenheit des Klebers mehr oder weniger rein waschen lassen. Ich habe die Menge der fremden Bestandtheile (Stärke, Fett etc.), welche sich aus der Differenz der Zahlen der 1. und 2. Reihe der nachstehenden Tabelle ergiebt auf Procente des getrockneten rohen Klebers berechnet, und enthält die Reihe 3 die daraus sich ergebenden Werthe; die Reihe 1 bezeichnet den rohen Kleber, 2 den berechneten reinen Kleber.

Nr. des Mehls	Stickstoffgehalt des Mehls	1. Roher Kleber (gefunden)	2. Reiner Kleber (berechnet)	3. Beimengungen des rohen Klebers
*31	1,60	9,11	7,68	15,7
*28	1,62	9,54	7,32	23,2
24	1,65	10,65	8,16	23,5
*24a	1,68	8,52	7,12	16,3
*29	1,71	8,36	7,08	15,3
22	1,75	11,27	8,64	23,3
*30	1,78	10,41	8,04	22,7
20	1,93	12,45	9,96	20,0
25	1,94	11,10	9,84	11,3
26	2,03	12,13	10,08	16,9
23	2,04	12,33	9,30	24,5
24b	2,05	12,33	9,60	22,1
13	2,15	12,64	9,78	22,6

Nr. des Mehls	Stickstoffgehalt des Mehls	1. Roher Kleber (gefunden)	2. Reiner Kleber (berechnet)	3. Beimengungen des rohen Klebers
32	2,40	11,64	9,66	17,0
19	2,43	14,80	12,06	18,5
17	2,51	14,14	11,10	21,5
* 3	2,53	15,56	12,54	16,2
18	2,64	13,85	12,66	8,6
21	2,66	14,88	12,54	22,9
*27	2,68	13,07	10,74	17.7
11	2,75	17,00	12,78	24,8
16	2,80	16,17	13,84	16,8
6	2,80	17,95	13,86	22,2
2	2,84	16,00	13,44	16,0
33	2,98	15,46	12,90	16,5
14	3,07	16,87	14,28	15,3
9	3,14	19,09	15,42	20,8
1	3,27	19,70	16,02	18,7
15	3,30	19,16	15,18	20,7
5	3,36	20,16	17,76	11,9
4	3,38	19,21	15,96	16,9
12	3,53	19,83	16,44	17,1
8	3,56	21,35	18,42	13,7
7	3,66	20,74	18,54	10,6
10	3,81	21,27	17,82	16,2

Die Mengen des reinen Klebers stellen sich natürlich wesentlich niedriger, als die der rohen Substanz; als Minimalzahlen ergeben sich 7,08; 7,14; 7,32 pCt., als Maximalzahlen 18,42; 18,54 pCt., welche mit dem Minimum und Maximum für die Rohmasse meist zusammenfallen.

Das Verhältniss zwischen Stickstoff und Kleber im Mehl oder Korn bleibt auch bezüglich der Gehalte an reinem Kleber im Allgemeinen unverändert bestehen, doch kommen Ausnahmen von der Regel, ausser bei den mit *) bezeichneten mehligen oder gemischten, auch bei den glasigen Weizen vor.

Welchen Einfluss die Grösse der Beimengungen auf den Stickstoffgehalt des Klebers ausübt, ist leicht zu ersehen, wenn man einige entsprechende Zahlen gegen einander hält.

Nr.	Kleber		Nr.	Kleber	
	Stickstoff	Beimengung		Stickstoff	Beimengung
18	15,25	8,6	10	13,94	16,20
7	14,93	10,6	16	13,88	16,80
5	14,70	10,6	26	13,87	16,90
25	14,76	11,3	30	12,84	22,70
8	14,40	13,7	22	12,74	23,30
14	14,08	15,3	24	12,74	23,50
2	14,02	16,0	11	12,54	24,80

Es sind also die am reinsten auszuwaschenden Kleber am reichsten und umgekehrt die an wenigsten auszuwaschenden am geringhaltigsten an Stickstoff*).

g. Verschiedener Stickstoffgehalt des reinen Klebers.

Die von einander sehr abweichenden Gehalte der rohen Kleber an Stickstoff erklären sich zwar grösstentheils aus dem sehr ungleichen Gehalt an andern Mehlbestandtheilen; dennoch halte ich für unzulässig, sie damit allein erklären zu wollen, und die Annahme, dass der Stickstoffgehalt des reinen Klebers stets derselbe sei, für willkürlich. Da der Kleber keine homogene Substanz, vielmehr ein Gemisch mehrerer, in der Zusammensetzung verschiedener Proteinkörper und die Mischung der Bestandtheile sehr veränderlich und mannichfaltig ist, so folgt von selbst, dass die Menge des Stickstoffs nicht constant sein kann, sondern veränderlich sein muss. Den wirklichen Gehalt aber zu ermitteln, ist sehr umständlich und mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, so dass nicht erwartet werden durfte, dass dahin abzielende Versuche völlig befriedigende

*) Ich habe in einigen Fällen den Gehalt an Stärke und Kleietheilchen direct bestimmt, so weit es eben möglich ist, denselben direct zu ermitteln; beim Auflösen des Klebers bleibt stets ein Theil der Stärke in der Lösung suspendirt und setzt sich auch nach längerer Zeit nicht ab. 148 Grm. Weizenkleber mit 28 p. C. Trockensubstanz = 41,5 Grm. trocknem Kleber gaben in sehr verdünnter Essigsäure gelöst 5,9 Grm. Stärke und Kleie (mit Aether ausgezogen und bei 100° getrocknet) = 14,2 p. C. — 692 Grm. Dinkelkleber in Kaliwasser gelöst 41,4 Grm., 830 Grm. desselben Klebers 51 Grm. Stärke und Kleie (fettfrei), bei einem Gehalt an Trockensubstanz von 34,5 p. C., — mithin 17,4 und 17,8 p. C.

Ferner bestimmte ich so genau wie möglich die Menge Fett, welche ich von 1962 Grm. frischem (= 654 Grm. trocknem) Kleber bei den einzelnen Extractionen der daraus dargestellten verschiedenen Produkte mit Alkohol und Aether schliesslich erhalten hatte; sie wog völlig getrocknet 39,09 Grm. und betrug demnach 5,97 p. C. vom trocknen Kleber. Sie bildete ein bräunlichgelbes Oel, das Cholesterin und geringe Mengen fester Fette absonderte. v. Bibra fand für verschiedene Kleber 4,6 — 8,1 p. C. Fett. Aus getrocknetem hornigen Kleber kann auch bei sehr feiner Pulverung das Fett nur zum geringen Theil gewonnen werden, da der Aether nur das auf der Oberfläche der Theilchen befindliche Fett auflöst, aber nicht in die Masse eindringt; getrockneter Kleber gab daher nur 1,62 p. C. Fett, also viel zu wenig.

Asche erhielt ich bei Verbrennung der Probe eines Gemisches vieler getrockneter feingeriebener Kleber mit phosphorsaurem Kalk 1,596 p. C., v. Bibra dagegen 3,21 p. C.

und zuverlässige Resultate geben würden; solche sind deshalb auch nicht gemacht worden. Jedenfalls können die Abweichungen der wirklichen Gehalte unter einander und von dem angenommenen Mittel $16{,}_{66}$ pCt. nicht so bedeutend sein, dass die ausgeführten Berechnungen, bei welchen dieses letztere zu Grunde gelegt ist, als unbrauchbar verworfen werden müssten.

Die angenommene Mittelzahl entspricht dem Gehalt des Mucedins an Stickstoff (s. dieses), ist also nicht das Mittel vom Gehalt aller Kleberproteinstoffe und demnach zu niedrig, anstatt zu hoch, darum aber anwendbar zur Berechnung der gesammten Menge an Proteinstoffen im ganzen Korn oder Mehl. Bei der bisher üblichen Berechnung: procentischer Gehalt an Stickstoff $\times$ $6{,}_{25}$ oder $6{,}_{33}$, welche Factoren sich auf die Annahme von 16 oder $15{,}_{6}$ pCt. Stickstoff in den Proteinkörpern stützen, ergiebt sich die Menge derselben etwas zu hoch und stimmen die Resultate nicht mit der Wirklichkeit überein.

Uebrigens lässt sich aus den Analysen des Klebers leicht beweisen, dass der Gehalt an Stickstoff höher als 16 pCt. sein muss und nicht geringer als $16{,}_{66}$ pCt. sein kann. v. Bibra fand im Kleber allein $4{,}_{6}$ — $8{,}_{1}$ pCt. Fett und $3{,}_{21}$ pCt. Asche (— meine Bestimmungen gaben, wie oben schon angeführt wurde, $5{,}_{96}$ pCt. Fett und $1{,}_{596}$ pCt. Asche —), an diesen beiden Bestandtheilen zusammen sonach im Mittel 9 pCt., ohne die nicht bestimmte Stärke und Kleie; substituirt man nun diese Zahl bei dem Kleber des Weizens Nr. 18, welcher $15{,}_{25}$ pCt. Stickstoff enthielt (und nach der Berechnung $8{,}_{6}$ pCt. Reste an Stärke etc.), so musste derselbe in reinem Zustande, frei von allen Beimengungen, mindestens $16{,}_{7}$ pCt. Stickstoff enthalten.

h. Eigenschaften des Klebers.

1) Physikalische Eigenschaften. Dehnbarkeit, Festigkeit, Homogenität und auch Farbe sind bei Kleber von verschiedenen Weizensorten meist sehr verschieden, sobald die Auswaschung mittelst reinen Wassers bewirkt wird, und in besonders bemerkenswerthem Grade bei dem mit Sieb und dem in gewöhnlicher Weise dargestellten Kleber, wie schon früher hervorgehoben wurde.

Die bei nothwendiger Siebauswaschung abgeschiedenen Kleber sind sehr wenig dehnbar und elastisch, sie sind zäh und derb, aber bröcklich und zerreiblich; ein Kleberklumpen von dieser Beschaffenheit ändert die ihm

gegebene Form nicht oder doch nur sehr wenig, wenn er längere Zeit stehen bleibt oder im Wasserbade erwärmt wird. So waren alle die Kleber, welche ich aus den mit *) bezeichneten mehligen oder aus mehligem und übergehendem Korn gemischten Weizen erhielt; ich beobachtete aber eine sehr ähnliche Beschaffenheit auch bei solchen von völlig glasigem Weizen, wie Nro. 18, und von gemischten Sorten, wie Nr. 25 und 26, wenn auch nicht in dem Grade entwickelt, wie bei den andern, so dass die Auswaschung bei grosser Vorsicht in gewöhnlicher Weise bewirkt werden konnte. Aus dem Weizen von Guyotville (Algier) stellte Millon*) (mittelst des Siebes) eine Masse dar, welche er als „trockne, zerreibliche Substanz“ und „vom Gluten dem Ansehen nach sehr verschieden“ bezeichnet, die mithin noch weit mehr, als ich zu beobachten Gelegenheit hatte, sich von dem unterschied, was man gewöhnlich unter Kleber versteht.

Es ist klar, dass es in solchen Fällen, wie die angegebenen, an einem Bindemittel für die einzelnen Theilchen, welches bewirkt, dass diese sich fest an einander hängen und zu einer zähen, homogenen und elastischen Masse zusammenkleben, mangelt, mithin gewisse Proteinstoffe, — vor allem Pflanzenleim — die in den meisten Weizen in reichlicher Menge vorkommen in ungenügender Quantität oder vielleicht gar nicht vertreten sind. Da nun Weizen mit solchem Kleber meist mehlig oder weich erscheinen, so hängt aller Wahrscheinlichkeit nach dieses Aussehen oder diese Ausbildung des Korns mit dem Mangel an diesen Proteinstoffen zusammen oder wird vielleicht ganz allein dadurch bedingt; je weniger die Klebertheilchen schon in den Zellen zusammenhängen und je weniger sie sich bei der Austrocknung der Samen in der letzten Zeit der Reife in Folge dessen zusammenziehen können, desto lockerer liegen die Stärkekörnchen bei einander, desto mehr erlangt der Same, erfüllt mit vielen kleinen Luftbläschen, das mehlige Ansehen, die Weichheit und Milde, die Gleichmässigkeit der Oberfläche und der Gestalt des Korns, welche ihn gewöhnlich auszeichnen.

Aber auch bei dem Kleber völlig glasiger Weizen findet man mannichfache Unterschiede; der eine erscheint derb, zäh und elastisch, der andre ist locker, weich, sehr dehnbar und läuft nach kurzer Zeit, besonders rasch beim

*) S. pag. 7—9.

Erwärmen im Wasserbade, breit (fliessender Kleber) zu einer Masse, die aussieht, als sei sie durch Schmelzung entstanden, (solcher Kleber ist etwas schwierig und nur mit grosser Vorsicht auszuwaschen) und innerhalb dieser beiden Extreme existiren mannichfache Zwischenstufen. Ohne Zweifel hängen diese Verschiedenheiten allein von dem Mischungsverhältniss der Kleberproteinstoffe ab oder von dem Mengenverhältniss, in welchem diese, jeder für sich, vertreten sind; wenn ein solches Gemisch z. B. reich ist an Mucedin gegenüber dem Gluten-Fibrin und Casein und Leim, so entspricht es vollkommen den Eigenschaften dieser Substanz, dass es locker, weich und fliessend erscheint; und ebenso muss die Masse zäh, derb und sehr elastisch sein, wenn Pflanzenleim, Casein und Fibrin in grösserer Menge zugegen sind.

Die Farbe des Weizens ist nicht ohne Einfluss auf die Farbe des daraus darzustellenden Klebers; sehr stark gefärbte Samen geben meist auch einen ziemlich dunkel gefärbten, dunkel aschgrauen Kleber; beim Erhitzen nimmt dann die Färbung an Intensität beträchtlich zu, während sehr hellfarbige Sorten einen hellgelben oder gelblichgrauen Rückstand lassen. Es scheint hiernach einTheil der färbenden Materien im Weizenkorn dem Kleber sehr innig beigemischt zu sein.

Alle Verschiedenheiten in der Consistenz, Elasticität und den sonstigen Eigenschaften des Klebers müssen natürlich Einfluss haben auf die Beschaffenheit und das Verhalten des aus dem Mehl bereiteten Teiges, so dass letzterer schon die Art desselben und damit auch die Zusammensetzung im Allgemeinen erkennen lässt, wie schon früher angedeutet wurde; aber auch weiterhin bei Verarbeitung des Teiges und auf die Beschaffenheit der daraus bereiteten Gebäcke macht sich dieser Einfluss in hohem Grade geltend. Es ist also nicht allein die Menge, sondern auch die Beschaffenheit des Klebers hierbei von wesentlicher Bedeutung. Mehl von weichem Weizen mit bröcklichem, wenig bindendem Kleber ist für sich allein oft nicht brauchbar zu mancherlei Gebäcken, ebenso Mehl von glasigem Weizen mit lockerem, weichem und fliessendem Kleber, da der Teig dieselben Eigenschaften annimmt; werden aber beide Mehle gemischt oder die Weizen gemischt und gemahlen, dann verschwinden die nachtheiligen Einflüsse der einzelnen Mehlsorten und das Gemisch erscheint wie ein Material, das alle wünschenswerthen

guten Eigenschaften besitzt. Die häufig stickstoffarmen weichen Weizen gewinnen durch die Vermischung mit den meist kleberreicheren glasigen Weizen ausserdem an Nahrhaftigkeit. Es ist daher die gleichzeitige Verarbeitung mehrer in der angegebenen Weise verschiedenen Weizen zu einer Mehlsorte, von welcher häufig Gebrauch gemacht wird, sachlich durch Ausgleichung der extremen Eigenschaften des Klebers wohlbegründet.

2) Verhalten gegen Lösungsmittel. Wasser von niedriger oder gewöhnlicher Temperatur löst, das zeigt schon die Darstellung des Klebers, nur sehr kleine Mengen von Kleberproteinstoffen auf und hat auch sonst keine Wirkung auf die Löslichkeitsverhältnisse derselben; bei höherer Temperatur jedoch und besonders bei Siedehitze wird das Wasser stark schäumend, trübt sich stark, wenn es erkaltet, und lässt nach dem Eindampfen einen nicht unbeträchtlichen Rückstand, welcher, wie später nachzuweisen ist, wesentlich aus Pflanzenleim besteht. Es lösen sich demnach einige Bestandtheile im kochenden Wasser in bemerkenswerther Menge auf; die bei weitem grösste Masse jedoch wird hierbei völlig unlöslich nicht allein in Wasser, sondern auch in allen den Flüssigkeiten, die den frischen Kleber leicht auflösen. Der Kleber verhält sich somit ähnlich dem Eiweiss, indem er durch Kochen mit Wasser in eine grösstentheils unlösliche Substanz übergeführt wird.

In derselben Weise wird der frische Kleber beim Erhitzen für sich allein, z. B. beim Trocknen im Wasserbade verändert; sehr häufig schmilzt er hierbei, bedeckt sich dann mit einer lederartigen Haut und trocknet allmälig zu einer hornartigen Masse, auf welche die Lösungsmittel für frischen Kleber, auch viel concentrirter als für diesen angewandt, ohne Wirkung sind oder doch nur einen verhältnissmässig geringen Antheil auflösen. Sämmtliche Kleberpräparate des Handels, die durch Trocknen bei höherer Temperatur dargestellt sind, enthalten die Substanz in dieser Modification, und wie es sich von selbst versteht, auch die meisten Gebäcke von Weizenmehl.

Sehr leicht löst sich der frische Kleber in vielen, sehr stark verdünnten Säuren und in Alkalien selbst bei sehr niedriger Temperatur vollständig auf, mit Zurücklassung der Beimengungen an Stärke, Fett, Kleie; auch Kalk- und Barytwasser befördern die Löslichkeit, jedoch nur einiger Kleberproteinstoffe. Die Lösungen erscheinen durch die unlöslichen Beimengungen

immer sehr trübe, können aber durch Filtriren, wenn auch schwierig, und durch Decantiren ziemlich klar erhalten werden. Ich habe von Säuren nur die Einwirkung der Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ferner der Essigsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure geprüft und für dieselben mit Ausnahme verdünnter Schwefelsäure constatiren können, dass sie, sehr stark verdünnt angewandt, völlige Auflösung der Proteinstoffe herbeiführen, und wahrscheinlich leisten noch manche andre leicht lösliche Säuren dasselbe. Kali und Natron bewirken auch in sehr starker Verdünnung vollständige, Ammoniak dagegen nur theilweise Auflösung. Es genügt, von den meisten der erwähnten Substanzen eine sehr geringe Menge in viel Wasser vertheilt anzuwenden, z. B. 1 — 2 Grm. Kalihydrat, 1 Cub. Cent. Salzsäure für 1 Liter Wasser*), um bei häufigem kräftigen Durchschütteln schon in wenigen Stunden beträchtliche Mengen Kleber zu lösen, und die Proteinstoffe werden hierbei, wenn die Temperatur möglichst niedrig, 3 — 10 ° C., gehalten wird, weder zersetzt, noch auch sonst in ihren Eigenschaften wesentlich geändert, sie können daher aus den Auflösungen unverändert gefällt werden.

Das bei der Stärkefabrication noch häufig angewandte Verfahren, den gequellten Weizen erst in Gährung zu versetzen und die Gährungsprodukte eine gewisse Zeit hindurch wirken zu lassen, beruht ohne Zweifel auf dem Lösungsvermögen der entstandenen stark verdünnten Säuren für Kleber; es ist klar, dass statt dieses Verfahrens ein anderes, kürzer und eben so einfach, angewandt werden könnte, indem man z. B. den Weizen mit sehr stark verdünnter Salzsäure, 1 — 3 L. conc. Säure auf 1000 L. Wasser, bei niederer Temperatur behandelte, um den Kleber von einer grossen Menge Weizen zu lösen und die Stärke damit bloss zu legen. Bei Mehl wenigstens gelingt es sehr leicht, mit solch saurem Wasser in verhältnissmässig kurzer Zeit eine beinahe vollständige Lösung des Klebers herbeizuführen, wobei die Stärke unverändert zurückbleibt.

Ob eine solche, oder ähnliche Flüssigkeit mit Nutzen bei der Analyse von Weizen oder Mehl angewandt werden kann, habe ich noch nicht versucht; ich halte es aber für sehr wahrscheinlich. Das für diesen Zweck sonst empfohlene Mittel, Behandlung mit schwefel-

*) Die gleiche Beobachtung ist schon von Bouchardat (Compt. rend. de l'Acad. XIV., 962) gemacht worden. Nach Gerhardt, Traité de chimie organique, tome IV. pag. 473—474.

säurehaltigem Weingeist*) habe ich nicht bewährt gefunden, denn der Kleber löst sich grösstentheils nicht darin auf, ebensowenig, als in wässriger, sehr verdünnter Schwefelsäure, die eine kaum sichtbare Einwirkung hat.

Ich stellte auch einige Versuche über das Verhalten zu verschiedenen Salzlösungen, Lösungen von Kali- und Natronsalpeter, Kochsalz, einfach phosphorsaurem Kali, Salmiak, salpetersaurem und phosphorsaurem Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia an, fand aber in allen Fällen, dass selbst nach Einwirkung während 48 Stunden sich kaum nachweisbare Mengen der Kleberproteinstoffe gelöst hatten. Es war dies Resultat vorauszusehen, nachdem bereits dargethan war, dass diese Körper durch Zusatz von Salzlösungen aus ihren wässrigen und sauren, zum Theil auch alkalischen Auflösungen beinahe vollständig ausgefällt werden. Diese Erfahrungen gaben mir aber Veranlassung, speciell das Verhalten der Weizen, aus welchem sich mit destillirtem Wasser oder Regenwasser nur schwierig Kleber gewinnen liess, gegen hartes Wasser und Gypslösung zu prüfen, wobei sich denn, wie schon früher erwähnt ist, ergab, dass dann meist leicht und ohne besondere Umstände Kleber von der gewöhnlichen Beschaffenheit, doch nicht, nach den in der Tabelle angeführten Versuchen, in grösserer Menge und stickstoffreicher, dagegen aber wasserreicher erhalten werden konnte.

Die Löslichkeit einiger Kleberproteinstoffe in Weingeist ist eine Eigenthümlichkeit dieser Körper, durch welche sie sich sehr wesentlich von andern Proteinstoffen unterscheiden. In reinem wasserfreien Alkohol sind jedoch sämmtliche Bestandtheile vollkommen unlöslich.

i. Die Bestandtheile des Klebers.

Die im Kleber enthaltenen grösseren oder geringeren Mengen Reste der stickstofffreien Bestandtheile des Mehls: Stärke, Fett, Aschenbestandtheile, Kleie etc., erschweren die Darstellung reiner Proteinstoffe nicht wenig; kleine Quantitäten dieser Substanzen, insbesondere der 3 erstgenannten, gehen leicht in die auf irgend eine Weise dargestellten Proteinkörper mit über, oder bleiben in den schwerer löslichen unter ihnen zurück. Diesem Umstande ist es jedenfalls zum grossen Theil zuzuschreiben, dass bei Unter-

*) E. Wolff, Leitfaden der agrikulturchemischen Analyse, p. 160.

suchung der einzelnen, so gut als möglich von einander getrennten Bestandtheile, indem irrthümlicher Weise meist angenommen wurde, der Auswaschrückstand des Mehls sei nach langem Waschen eine nur aus Proteinstoffen, etwas Fett und Asche bestehende Substanz, die Zusammensetzung nicht ganz richtig gefunden wurde; indessen auch die Methoden der Trennung der einzelnen Stoffe von einander reichten nicht aus, um möglichst reine Produkte zu erhalten, eben so wenig war die Behandlungsweise derselben geeignet, sie z. B. ganz frei von Fett zu erhalten.

Dass der Kleber ein Gemenge von verschiedenen Proteinstoffen sei, wurde zuerst von Taddei*) erkannt, als er fand, dass beim Kneten desselben in Weingeist sich ein Theil davon auflöste, ein anderer unlöslich zurückgelassen wurde; er nannte den löslichen, durch Abdampfen für sich gewonnenen Theil Gliadin oder Pflanzenleim, den unlöslichen: Zymom. Dieselbe Scheidungsmethode wandten alle späteren Forscher, die sich mit dem Gegenstande beschäftigten, an, jedoch mit der Abänderung, dass der Weingeist während der Einwirkung zum Sieden erhitzt wurde; Mulder, Berzelius, Jones, de Saussure, v. Liebig, Dumas und Cahours, Boussingault, v. Bibra stellten so Pflanzenleim (in ungereinigtem Zustande) und einen unlöslichen Körper dar, welchen v. Liebig Pflanzenfibrin nannte, Berzelius als coagulirtes Eiweiss ansah. Dumas und Cahours fanden eine dritte Substanz, die sich aus der heissen Abkochung mit verdünntem Weingeist beim Erkalten abschied; sie betrachteten sie als Casein, und v. Bibra bestimmte für eine Anzahl ausgewaschener Kleber und verschiedener Mehlsorten den Gehalt an diesem Körper, indem er gleichzeitig Untersuchungen über seine Zusammensetzung ausführte; de Saussure endlich unterschied noch die Substanz Mucin, welche in der Mutterlauge vom Pflanzenleim enthalten sein sollte.

Es sind demnach 4 Körper als Bestandtheile des Klebers unterschieden worden: Pflanzenleim oder Gliadin, Pflanzenfibrin, Casein und Mucin, von welchen nur die beiden zuerstgenannten öfter, aber fast immer nur im unreinen Zustande, die letztbeiden nur sehr ungenügend untersucht wurden, so dass die Existenz von

*) Schweiger, Journ. f. Chemie u. Physik 29, 514.

Casein und Mucin im Kleber als Bestandtheile desselben sehr zweifelhaft erscheinen musste.

Meine Untersuchungen ergaben, dass allerdings vier Proteinkörper in den Weizenklebern vorkommen und daraus dargestellt werden können; ich habe für dieselben die Namen: Pflanzenleim oder Gliadin, Gluten-Fibrin, Gluten-Casein und Mucedin in Vorschlag gebracht. Das Wesentliche über ihre Darstellung, ihre Eigenschaften, Zusammensetzung, unterscheidenden Merkmale stelle ich nach den von mir veröffentlichten Abhandlungen in Folgendem zusammen.

1) Methoden zur Zerlegung des Klebers in seine Bestandtheile.

Hierzu können verschiedene Methoden angewandt werden, doch sind nur einige davon geeignet, sämmtliche Bestandtheile in reinem Zustande und unverändert zu liefern.

Erste Methode. Auskochen des Klebers mit viel Wasser. Diese ist nur von Günsberg*) angewandt worden. Man erhält eine Auflösung hauptsächlich von Pflanzenleim, der durch Verdampfen des Wassers in ziemlich reinem Zustande gewonnen wird und eine grosse Menge Rückstand: Zersetzungsprodukte des Pflanzenleims und Mucedins und die unlösliche Modification von Gluten-Casein und Gluten-Fibrin. Da letzterer unlöslich ist in allen Lösungsmitteln oder nur von sehr starkwirkenden Agentien unter Zersetzung gelöst wird, gestattet er keine weitere Zerlegung und Spaltung in die einzelnen Bestandtheile. Die Methode kann demnach nur zur Darstellung von Pflanzenleim verwandt werden.

Zweite Methode. Behandlung des Klebers mit Weingeist in der Kälte. Weingeist von gewöhnlicher Temperatur löst, wie schon Taddei nachgewiesen hat, beträchtliche Quantitäten einiger Bestandtheile auf; wird derselbe nach längerer Einwirkung mehrmals erneuert, bis nur noch sehr geringe Mengen in denselben übergehen, so enthält der nicht gelöste Theil hauptsächlich nur Gluten-Casein und Fibrin und einen Theil Pflanzenleim, welche noch vollkommen und leicht löslich sind in saurem oder alkalischem Wasser (siehe Methode 4), so dass sie daraus in reinem

*) Journ. f. pract. Chemie Bd. 85, 213.

Zustande dargestellt werden können. Die weingeistige Lösung enthält fast sämmtlichen Pflanzenleim, das Mucedin und einen Theil Fibrin, dagegen nur wenig Gluten-Casein.

Dritte Methode. Behandlung des Klebers mit kochendem Weingeist. Bei diesem, zur Zerlegung des Klebers gewöhnlich angewandten Verfahren entsteht eine Lösung, welche, wie im vorigen Falle, Leim, Mucedin, Gluten-Fibrin und wenig Casein enthält, wenn schwacher Weingeist angewandt wird; die letztgenannten beiden Substanzen scheiden sich dann beim Erkalten grösstentheils aus. Starker Weingeist (von 80 — 85% Tr.) löst kein Caseinauf. Der beträchtliche unlösliche Rückstand — das Pflanzenfibrin von Liebig — ist ein Gemisch von Casein und Fibrin, enthält aber noch einen beträchtlichen Theil der andern Körper, deren Lösung durch jene gehindert wird, ausserdem zumeist die Beimengungen des Klebers (Stärke, Fett etc.); nach anhaltendem Kochen mit schwachem Weingeist löst er sich nicht oder nur zum Theil noch in saurem oder alkalischem Wasser, insbesondre wenn er von gluten-caseinreichen Klebern stammt.

Vierte Methode. Der Kleber wird in saurem, mit Essigsäure, Salzsäure etc. angesäuertem oder in kali- oder ammoniakhaltigem Wasser bei niedriger Temperatur unter häufigem kräftigen Durchschütteln gelöst; die unlöslichen Beimengungen setzen sich nach erfolgter vollständiger Lösung der Proteinstoffe bei ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte (4 — 5 ° C) grösstentheils ab, die überstehende Flüssigkeit wird abgenommen und je nach dem angewandten Lösungsmittel mit Säure oder Alkali-Lösung gefällt. Man erschöpft dann das sich schnell absetzende Gerinnsel von klebrigen Flocken, nachdem die klare Flüssigkeit abgegossen und dasselbe einige Male mit Wasser gewaschen ist, durch Behandlung mit kaltem Weingeist in zunehmender Stärke, so lange noch bemerkliche Mengen Substanz gelöst werden. Der Rückstand ist unreines Gluten-Casein, in der Lösung sind, wie schon bei 2 angegeben, die übrigen Substanzen enthalten.

Von diesen Methoden sind 2 und 4 allein geeignet, die Bestandtheile der Kleber sämmtlich und unverändert zu gewinnen; sie erfordern indessen Zeit und namentlich 4 auch günstige Temperaturverhältnisse. Ich habe anfänglich, wie meine Mittheilungen im Journal f. prakt. Chemie darthun, meist nach der Methode 3 gearbeitet, später aber nur jene beiden angewendet. Zur Auflösung des Klebers

fand ich kali-haltiges Wasser vortheilhafter, als saures Wasser, da sich die unlöslichen Beimengungen leichter und vollständiger darin absetzten und die Auflösung auch in etwas kürzerer Zeit vor sich ging. Die einzelnen Substanzen besitzen, nachdem die beigemengten Stoffe grösstentheils abgeschieden worden, von Anfang an eine grössere Reinheit, und wird es dadurch sehr erleichtert, sie ganz frei von Stärke, Fett und Kleientheilchen zu erhalten. Indessen geht ein Theil von Pflanzenleim und Mucedin, welche, ausserordentlich leicht löslich in Wasser, das höchst geringe Mengen Säure enthält, in einiger Quantität in den Fällungsflüssigkeiten gelöst bleiben, verloren.

Um die einzelnen Substanzen unverändert und in leicht löslichem Zustande zu erhalten, ist es nothwendig, nicht nur andauerndes Erhitzen oder Kochen mit Wasser oder wässrigem Weingeist (s. Gluten-Casein) zu vermeiden, es muss auch die Trocknung derselben bei höherer Temperatur umgangen werden; sie sind daher nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zu trocknen, oder es wird das Wasser durch absoluten Alkohol, in welchem sie sämmtlich unlöslich sind, möglichst vollständig hinweggenommen und der zurückgehaltene Antheil des letztern über Schwefelsäure verdunstet. Im **ersten** Falle erhält man die Körper als hornartige, mehr oder weniger zähe, gelb oder dunkelbraun gefärbte, durchsichtige oder durchscheinende Substanzen; im **zweiten** Falle sind sie farblos oder nur wenig gelb oder grau gefärbt, haben ein mattes, erdiges Ansehen, sind fest, spröde, oder zäh oder auch pulvrig. Die Entwässerung mit absolutem Alkohol hat überdies den Vortheil, dass die Massen durchdringlich bleiben für Aether und die Fettkörper damit gänzlich entfernt werden können, was niemals gelingt, wenn sie vor der Behandlung mit Aether durch Trocknen in der Wärme oder über Schwefelsäure in die hornartige Form übergeführt sind. Der Aether durchdringt Substanzen von dieser Beschaffenheit nicht und löst daher, auch wenn sie fein gepulvert sind, nur den Antheil von Fetten auf, welcher sich auf den blossgelegten Aussenflächen der Theilchen befindet; überdies ist es schwierig, die meist sehr zähen hornartigen Massen in feines Pulver zu verwandeln. Ich habe deshalb bei Darstellung von Proteinstoffen in allen Fällen die angegebene Art der Entwässerung und Trocknung angewendet.

2) Die einzelnen Bestandtheile.

Gluten-Casein.

Die Substanz, welche ich Gluten-Casein genannt habe, ist vorwiegend der in kaltem und kochendem Weingeist unlösliche Bestandtheil des Klebers, welchen v. Liebig als Pflanzenfibrin, Taddei als Zymom, Berzelius als unlösliches Pflanzenalbumin bezeichnete.

Bei Behandlung des Klebers mit Weingeist in gewöhnlicher Temperatur und bis zu etwa 30 — 40 ° C. werden, wenn derselbe fein zertheilt ist, alle in Weingeist löslichen Bestandtheile aufgelöst und es bleibt das Casein zwar noch unrein, aber löslich in sehr verdünnten Säuren und Alkalien zurück; wird der Kleber aber längere Zeit mit wässrigem Weingeist gekocht, so geht zwar eine geringe Menge Casein neben den leicht löslichen Stoffen in die Lösung über, aber der Rückstand löst sich dann entweder nur theilweise oder meist gar nicht in saurem oder alkalischem Wasser auf. Ich habe deshalb die Methode des Auskochens des Klebers mit Weingeist ganz verlassen.

Zur Darstellung sind die Methoden 2 und 4 allein geeignet. Nach 2 wird der frisch dargestellte Kleber in viele kleine Flocken zerrissen in Spiritus geworfen, bei gewöhnlicher Temperatur 4 bis 5 Stunden lang unter häufigem Umschütteln damit digerirt und dieser so oft erneuert, als noch beträchtliche Mengen Substanz in Lösung gehen; für die ersten Extractionen wandte ich Spiritus von 60 bis 70 % Tr. (0,91 — 0,89 sp. G.), später von 80—85 pCt. (0,85 sp. G.) an. Die zurückbleibende Masse löste ich nun bei niedriger Temperatur, 3 — 6 ° C., in Kaliwasser (im Liter bis zu 2 Grm. Kalihydrat enthaltend), wovon auf den Rückstand von 300 Grm. frischem Kleber 1 Liter genommen wurde, unter oft wiederholtem kräftigen Durchschütteln der Mischung vollständig auf und liess dann den grössten Theil der Stärke, die Kleie und einen Theil Fett bei 24 — 48 stündiger Ruhe sich absetzen. Aus der hauptsächlich durch fein zertheilte Fettsubstanzen milchig trüben und mit dem Heber abgenommenen Lösung wurde durch Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauern Reaction des Gluten-Casein, das sich bald in dichten käsigen, etwas schleimigen Flocken absetzte, gefällt, die Fällung, ohne zu filtriren, mehrere Male durch Decantation mit Wasser gewaschen, hiernach aber nochmals mit grossen Mengen

vorher bis zu 30—40° C. erwärmtem Spiritus von 70 % Tr. ($0_{,89}$ sp. G.), indem man die Masse auf Faltenfilter brachte, ausgezogen, bis nur noch sehr geringe Mengen Substanz sich lösten, zuletzt mit absolutem Alkohol, Aether und Alkohol behandelt und endlich über Schwefelsäure getrocknet.

Nach dem Verfahren 4, bei welchem der Kleber direct in Kaliwasser (1 Liter auf 200—250 Grm. frischen Kleber) gelöst und nachdem sich alle Kleie und der grösste Theil der Stärke abgesetzt haben, wieder gefällt wird, ist die Behandlung dieselbe, wie sie zuletzt angegeben wurde. Da die Substanz hierbei, wie auch bei dem ersten Verfahren sehr fein zertheilt ist, so werden die in Weingeist löslichen Bestandtheile vollständig gelöst.

Da der erschöpfte und getrocknete Rückstand immer noch Reste von Stärke enthält, so muss, will man das Casein möglichst rein haben, nochmals in Kaliwasser gelöst, die Lösung durch mehrtägiges Stehen in der Kälte oder durch Filtriren, — was freilich, da die Filter sich bald verstopfen, sehr langsam vor sich geht —, geklärt und durch Säure gefällt werden.

Alle Mutterlaugen von der mit geringem Ueberschuss an Essigsäure gefällten Substanz im unreinen Zustande enthalten noch beträchtliche Mengen Proteinstoffe in Auflösung; diese werden dann durch essigsaures Kupfer unter entsprechendem Zusatz von Kali vollständig ausgefällt als blauflockiger Niederschlag, der sich rasch zusammensetzt, leicht filtrirt und mit schwachem, dann starkem Spiritus, zuletzt absolutem Alkohol ausgewaschen werden muss. Aus der Mutterlauge des mit kaltem Spiritus theilweise erschöpften, darnach in Kaliwasser gelösten und aus der Lösung durch Essigsäure gefällten Caseins von 2000 Grm. frischem Weizenkleber gewann ich noch 72 Grm. trocknen Kupferniederschlag, welcher bei einem Gehalt von $26_{,2}$ pCt. Kupferoxyd und Asche noch 50 Grm. Proteinsubstanz enthielt.

Die Auflösung in Kaliwasser gab dann, wenn die Temperatur nicht sehr niedrig, einige Grade über 0 erhalten werden konnte, nach Zusatz der Säure immer einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Ich habe zahlreiche Präparate des Körpers, von verschiedenen Weizen und Weizenmehlsorten stammend, dargestellt, auch aus völlig filtrirter, meist indessen durch Decantiren geklärter Lösung.

a. Zusammensetzung.

Die Analysen, welche ich früher mitgetheilt habe*), ergaben für drei verschiedene Präparate von derselben Weizenmehlsorte die Zusammensetzung:

	1.		2.	3.	Mittel
	a.	b.			
C . .	51,4	51,1	50,5	51,1	51,0
H . .	6,9	6,7	6,7	6,7	6,75
N . .	16,1	—	16,1	—	16,1
S . .	0,8	—	—	—	0,8
O . .	—	—	—	—	26,35

Bei der frühern Untersuchung ist aber der Gehalt an Asche übersehen und daher auch bei Berechnung der analytischen Resultate nicht berücksichtigt worden. Versuche zur Bestimmung der Asche nach dem gewöhnlichen Verfahren: Verbrennung der Substanz im Platintiegel, hatten bei aller Vorsicht zu keinem Resultat geführt, das irgendwie brauchbar gewesen wäre, und bei der Verbrennung im Platinschiffchen zur C und H-Bestimmung blieb stets ein so geringer Rückstand, dass sein Gewicht nicht genau zu bestimmen war; ich hielt deshalb die Substanzen für sehr geringhaltig an Asche. Die Erfahrungen nun, welche ich später bei Untersuchung des Legumins einzusammeln Gelegenheit hatte, führten dazu, anzunehmen, dass auch Gluten-Case in noch bestimmbare Mengen an Phosphorsäure und andern Aschenbestandtheilen enthalten müsse, und veranlassten, Bestimmungen bei den Präparaten 1 und 3, von welchen noch geringe Mengen vorhanden waren, nach der für Legumin angewandten und bewährten Methode: Verbrennung mit phosphorsaurem Kalk, auszuführen, und diese ergaben für 1 einen Gehalt an Asche von 1,04 pCt., für 3 von 0,9 pCt. Unter Berücksichtigung dieser Aschengehalte, für 2 zu 1 pCt. angenommen, ist die Zusammensetzung:

	1.		2.	3.	Mittel
	a.	b.			
C . .	52,10	51,63	51,00	51,55	51,57
H . .	6,95	6,81	6,76	6,79	6,83
N . .	16,26	—	16,25	—	16,25
S . .	0,81	—	—	—	0,81
O . .	—	—	—	—	24,54

Später habe ich noch die aus 3 verschiedenen Weizen gelegentlich dargestellten Präparate von Gluten-Casein

*) Journ. f. pract. Chem. 91, 302—303.

untersucht, wobei ich zur Bestimmung des C und H die Substanz ebenfalls mit phosphorsaurem Kalk gemischt verbrannte und erhielt höhere Gehalte an C, aber auch an N, als früher. Die Analysen sind folgende:

1. (a. und b.) Gluten-Casein aus klar filtrirter Lösung; Asche 1,048 p. C.
2. (a. und b.) desgl., aus etwas trübe filtrirter Lösung; Asche 0,72 p. C.
3. — — desgl., aus durch Decantiren geklärter, jedoch noch sehr trüber Lösung gefällt; Asche 1,95 p. C.

	1.		2.		3.	Mittel
	a.	b.	a.	b.		aus 1 und 2.
C . .	52,92	53,16	52,81	52,86	52,66	52,94
H . .	6,95	7,13	6,95	7,14	6,76	7,04
N . .	17,21		17,08		16,17	17,14
S . .	0,93		0,99		1,06	0,96
O . .	—		—		23,35	21,92

Kupferverbindung des Gluten-Caseins.

Aus dem Casein 3 wurde die Kupferoxydverbindung dargestellt und dann analysirt. 25 Grm. lufttrocknes Casein digerirte ich 2 Tage lang in der Kälte mit sehr verdünnter Essigsäure, die ein wenig Substanz auflöste, filtrirte dann das Ungelöste ab, und brachte dies nach dem Auswaschen in Kaliwasser ($1\frac{1}{2}$ Liter), das im Ganzen 2 Grm. Kalihydrat enthielt. Die anfänglich gallertartig aufquellende Substanz fand ich nach 24 Stunden bei der Temperatur von 7 ° R. vollständig zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit gelöst, die unter Abscheidung von etwas Stärke nach weiteren 24 Stunden beinahe ganz klar wurde. Jetzt setzte ich zu der mit dem Heber abgezogenen Lösung die Lösung von 8 Grm. essigsaurem Kupfer und so viel Kali, dass die Mischung neutral war; das Casein schied sich als Kupferoxydverbindung in käsigen blauen Flocken bald ab, und enthielt die Flüssigkeit keine nachweisbare Spur davon, ebensowenig von Kupferoxyd. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit viel Spiritus ausgewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet. Ich fand nun für die bei 127 ° völlig getrocknete Verbindung die Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel
C . .	43,84	43,69	43,76
H . .	5,97	5,91	5,94
N . .	13,87	—	13,87
S . .	1,06	—	1,06
O . .	—	—	18,40
CuO Asche	16,74	17,20	16,97

und berechnet sich aus derselben nach Abzug von CuO und Asche das Casein, wie folgt:

C . .	52,70
H . .	7,15
N . .	16,70
O . .	22,18
S . .	1,27.

Es stimmt demnach die Zusammensetzung des Caseins 3 aus der CuO-Verbindung, welche es in reinerem Zustande enthielt, ziemlich genau mit dem Mittel von 1 und 2 überein.

Das Casein des Speltklebers ist von dem des Weizens wesentlich verschieden. Ich habe es sowohl für sich analysirt, als auch die Kupferoxyd-Verbindung desselben, die ich etwas abweichend von der vorigen ohne vorausgehende Behandlung des Caseins mit verdünnter Essigsäure darstellte; sie war ferner mit Ueberschuss von Kupfervitriollösung gefällt, dann in Kali gelöst, die Lösung decantirt, mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag erst mit Wasser rein gewaschen, darnach mit Spiritus behandelt worden.

α. Casein.

	1.	2.	3.	Berechnet auf aschefreie Substanz. 1.	2.	3.	Mittel
C . .	50,23	50,27	50,22	50,94	51,06	50,93	50,98
H . .	6,70	6,62	6,53	6,78	6,72	6,63	6,71
N . .		17,07			17,31		17,31
S . .		0,83			0,90		0,90
O . .	—	—	—		—		24,10
Asche	1,39	1,52	1,39				

β. Kupferoxyd-Verbindung.

Zu jeder der Analysen 1 bis 3 wurde ein andres Präparat desselben Caseins verwendet.

	1.	2.	3.	Berechnet daraus: Casein. 1.	2.	3.	Mittel
C . .	43,14	44,42	43,38	51,42	51,41	51,64	51,49
H . .	5,73	5,82	5,72	6,82	6,73	6,79	6,78
N . .	14,14	14,64	14,70	16,85	16,95	17,38	17,06
O . .	—	—	—	24,91	24,91	24,19	24,67
S . .							
CuO .	14,01	13,60	15,23				
Asche	2,04		0,57				

Das Casein hatte bei dem angegebenen Verfahren der Darstellung der Kupferverbindung eine geringe Zersetzung, unter Aus-

tritt von etwas Stickstoff als Ammoniak, erlitten; doch sind die Differenzen nicht bedeutend. Dieselben hätten bei Anwendung des Verfahrens für Gluten-Casein aus Weizen gänzlich vermieden werden können.

Die mitgetheilten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gluten-Caseins führen zu dem Schluss, dass dieser Proteinkörper nicht immer genau dieselbe Zusammensetzung, insbesondre nicht immer den gleichen Gehalt an Kohlenstoff besitzt, vielmehr innerhalb gewisser Grenzen veränderlich ist. Der Grund zu der Verschiedenheit im C-gehalt kann nicht in einem zurückgebliebenen Rest an Stärke oder Fett gesucht werden, da auf deren Abscheidung die möglichste Sorgfalt verwandt war und die miskroskopische Untersuchung der aus völlig klar filtrirter Lösung dargestellten Präparate keine Spur von Stärke darin erkennen liess; nur das Casein 3 (pag. 46) war noch nicht völlig rein und stärkehaltig, während die Kupferverbindung desselben (p. 47) aus fast klarer Lösung bereitet wurde.

b. Eigenschaften des Gluten-Caseins.

Im frischgefällten Zustande bildet es grauweisse, käsig-schleimige Flocken, die in Masse einer flockigen Gallerte nicht unähnlich erscheinen, namentlich dann, wenn sie mit schwachem Weingeist übergossen und gemischt werden. Bei der Behandlung mit starkem Spiritus und der Entwässerung mit absolutem Alkohol verliert es diese Beschaffenheit und erscheint nach dem Trocknen als eine aus lockern und leichten Flöckchen bestehende Masse von erdigem, nicht hornartigem Ansehen und weisser ins Aschgraue spielender Farbe. Nach unvollständiger Entwässerung oder beim Trocknen im wasserhaltigen Zustande an der Luft oder über Schwefelsäure ist das Casein hornartig und bildet dichte, compacte, harte und zähe Stücke von bräunlichgelber Farbe.

Die Lösungsmittel für Casein wirken natürlich auf die frische, mit Wasser gesättigte Substanz weit rascher als auf die trockne, welche in Berührung mit wässrigen Flüssigkeiten sich nur langsam mit Wasser sättigt, allmälig zu voluminösen, gallertartigen Flocken aufquillt, darnach aber rasch in Lösung geht; das mit Alkohol entwässerte und getrocknete Casein wird anfänglich vom Wasser kaum benetzt und schwimmt auf demselben oder vertheilt sich bei einigem

kräftigen Durchschütteln in einzelne Ballen, die theilweise an den Gefässwänden hängen bleiben, ohne lange Zeit hindurch ihre Beschaffenheit zu ändern.

Es ist weder in kaltem, noch kochendem Wasser löslich, geht vielmehr nach längerer Berührung damit, bei Kochhitze sofort in eine unlösliche, in Säure und Alkalien etc. nicht lösliche Modifikation über, ebenso, wenn es im feuchten Zustande bei Wärme getrocknet wird.

Ganz ähnlich ist das Verhalten zu wässrigem Weingeist und verdünnter Essigsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe Mengen davon auflösen, etwas mehr, wenn anhaltend erwärmt oder gekocht wird, wobei aber der grösste Theil in die unlösliche Modifikation übergeht. Beim Erhitzen mit starkem Weingeist verzögert sich zwar diese Umwandlung, sie erfolgt aber nach längerer Einwirkung ebenfalls, ohne dass sich etwas Casein auflöst. Die Lösung in heissem verdünnten Weingeist scheidet beim Erkalten die aufgenommene geringe Menge Substanz als schleimige, käsig-flockige Masse vollständig und unverändert wieder ab.

Die Löslichkeit in Essigsäure nimmt mit der Concentration der Säure zu, grösstentheils aber bleibt die Substanz ungelöst und quillt zu einer durchsichtigen steifen Gallerte auf, die bei Zusatz von viel Wasser erst die ungelöste Masse absetzt. Leichter und reichlicher als jede der Flüssigkeiten für sich löst essigsäurehaltiger Weingeist; doch entstehen nur sehr trübe, mit fein zertheiltem ungelösten Casein gemischte Lösungen, aus denen Aetzalkalien, bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, die Substanz unverändert und vollständig ausfällen.

Weinsäure und alle die Säuren, welche den frischen Kleber verhältnissmässig leicht lösen, verhalten sich wie die Essigsäure.

Kali und Natron lösen auch bei sehr grosser Verdünnung (z. B. bis zu 1 Grm. Kalihydrat im Liter verdünnt) in der Kälte leicht auf, das frisch gefällte wasserhaltige Casein fast augenblicklich, das getrocknete, das zuerst gallertartig aufquillt, nach längerer Einwirkung; die Lösungen sind bei reiner Substanz völlig klar, von bräunlichgelber Farbe, reagiren bei $0{,}_{02}$—$0{,}_{03}$ Th. Kalihydrat auf 1 Th. Casein noch stark alkalisch, trüben sich nach langdauernder Berührung mit Luft in offnen Gefässen (bei niederer

Temperatur von 4—5° C.) und scheiden dann auf der Oberfläche dünne Häutchen ab; sie werden hierbei jedenfalls durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Ammoniak löst nur einen Theil der Substanz auf; beim Kochen damit erfolgt Umwandlung in die unlösliche Modifikation.

Die alkalischen Lösungen werden, wie die Darstellung der Kupferverbindungen (pag. 34) zeigt, durch Metallsalze gefällt; es entstehen flockige voluminöse, in Wasser nicht lösliche Niederschläge: Verbindungen des Caseins mit den angewandten Metalloxyden. Das Casein-Kupferoxyd löst sich in Kali, sofern es mit Kupferoxyd gesättigt ist, mit blauvioletter Farbe klar auf.

Beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, entsteht eine stark braun gefärbte, beim Verdünnen mit Wasser klar bleibende Lösung: Salpetersäure von $1{,}_2$ sp. G. löst theilweise unter Zurücklassung gelblicher Flocken und unter reichlicher Entwickelung von rothen Dämpfen.

Aus den angegebnen Löslichkeitsverhältnissen folgt, dass das Gluten-Casein durch die wiederholte und länger währende Einwirkung des wässrigen und wasserfreien Alkohols einen Theil seiner Löslichkeit und zwar die in verdünnten Säuren einbüsst, während die Löslichkeit in Kali unverändert bleibt, mithin durch die Isolirung von den übrigen Bestandtheilen des Klebers und durch den Einfluss des Alkohols eine nicht unwesentliche Aenderung in seinen Eigenschaften erfährt. Da es sich im Gemisch mit den übrigen Kleberbestandtheilen leicht in vielen sehr verdünnten Säuren auflöst (s. pag. 25), so hätte allerdings die Annahme einige Wahrscheinlichkeit, dass es durch Vermittlung dieser Substanzen eine Löslichkeit erhält, die es im isolirten Zustande nicht besitzt. Indessen kann auch die fast vollständige Abscheidung der Phosphorsäure oder der phosphorsauren Salze, zu denen es wohl in inniger Beziehung steht, eine der Ursachen dieser Veränderung sein; demnach würde nur die Phosphorsäure-Verbindung, oder das phosphorsaure Casein in Verbindung mit Kali, Kalkerde und Magnesia als leicht löslich in sehr verdünnten Säuren zu betrachten sein.

c. Als Zersetzungsprodukte des Caseins beim Kochen mit Schwefelsäure treten neben Tyrosin, Leucin und einer grossen Menge unkrystallinischer stickstoffreicher Körper, nach den Untersuchungen von Dr. Kreusler auch grössere Mengen

Glutaminsäure und wenig Asparaginsäure auf; es gaben 100 Th. trocknes Casein:

5,3 p. C. Glutaminsäure
0,33 p. C. Asparaginsäure.

d. Gehalt des Klebers und des Weizens an Gluten-Casein. Die Bestimmungen der Menge Casein von gewogenen Quantitäten Kleber, von Weizen- und Speltmehl ergaben folgende Resultate:

1. 1964 Grm. frischer Weizen-Kleber mit 654 Grm. Trockensubstanz, erhalten von 7 Kilo Mehl, gaben 185 Grm. trocknes Gluten-Casein, das noch wenig Stärke enthielt.
2. 830 Grm. frischer Speltkleber mit 277 Grm. Trockensubstanz, von 2 Kilo Mehl, gaben 87 Grm. trocknes Gluten-Casein.
3. 692 Grm. fr. Speltkleber mit 231 Grm. Trockensubstanz, von 1550 Grm. Mehl, gaben 60 Grm. tr. Casein. Hiernach enthielten:

	1.	2.	3.
Mehl	2,6	4,4	3,9 p. C.
Frischer Kleber	9,40	10,4	8,7 p. C.
Trockner Kleber	28,30	31,4	26,0 p. C.

Gluten-Casein. Da Verluste bei Bestimmungen dieser Art unvermeidlich sind, so sind die Zahlen nicht als vollkommen genau anzusehen; die Verluste waren aber in keinem Falle erheblich.

e. Aeltere Untersuchungen des Gluten-Caseins. Wie früher schon erwähnt wurde, führten zuerst Dumas und Cahours Casein als Bestandtheil des Klebers auf, bezeichneten als solches aber eine Substanz, die sich aus der weingeistigen Abkochung abgeschieden hatte; v. Bibra nahm diese Unterscheidung auf und bestimmte die Menge derselben in verschiedenen Kleberproben. Ohne Zweifel wird nun durch kochenden Weingeist aus frischem Kleber ein wenig Casein gelöst und scheidet sich dieses beim Erkalten der Lösung zuerst mit ab, allein die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser zuerst ausgeschiedenen Substanz, wie sie v. Bibra angiebt, stimmen weit mehr mit denen des Gluten-Fibrins überein, als der des Caseins; er fand darin:

	1.	2.	
C . .	54,96	54,80	
H . .	7,00	7,10	
N . .	15,69	15,72	15,70
O . .	21,67	21,69	
S . .	0,68	0,69	

Er sagt ferner: „Kocht man die Substanz mit Aether aus, so erhält sie fast das Ansehen des ebenso behandelten Leims, mit welchem sie auch viele andre Eigenschaften gemein hat. Gegen Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie der Leim. In Essigsäure und Weinsäure ist sie nicht so leicht löslich wie der Leim, doch nicht vollkommen unlöslich. Die Alkalien lösen leicht, und Säuren fällen. Wie natürlich ist sie in kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem aber löslich, beim Erkalten indessen herausfallend.“

Hieraus geht hervor, dass die von v. Bibra als Casein benannte Substanz kein Casein war.

Es ist auch der von mir als Gluten-Casein bezeichnete Körper im Wesentlichen die Substanz, welche man bisher allgemein Pflanzenfibrin nannte, nur in weit reinerem Zustande, als sie bisher dargestellt wurde. Da nun dieses sogenannte Pflanzenfibrin fast sämmtliche Beimengungen des Klebers (Stärke, Kleie etc.); ferner die Umwandlungsprodukte andrer Proteinstoffe, die beim Auskochen des Klebers mit Weingeist entstehen, noch enthält, also sehr unrein sein muss, so können die früheren Untersuchungen und Analysen desselben keinen Werth haben, und ist es zwecklos, Vergleiche zwischen den Resultaten derselben und denen meiner Untersuchungen weiter anzustellen.

Wie verschieden sich die Resultate von Kleberanalysen nach nach der von mir angewandten und nach der älteren Methode des Auskochens mit Weingeist darstellen, zeigt ein Vergleich zwischen der Zusammensetzung von Spelt- und Weizenkleber, wie sie sich aus meinen Bestimmungen ableitet und nach den Untersuchungen von v. Bibra ergiebt:

Bestandtheile des Speltklebers in 100 Th.

Nach Bibra*):			Nach Ritthausen:	
Sogenanntes Pflanzenfibrin (in kochendem Weingeist unlöslich)	70,22		Gluten-Casein (in Weingeist unlöslich)	31,4
Pflanzenleim in Weingeist löslich	16,53	23,61	In Weingeist lösliche Proteinstoffe	34,9
Casein . . löslich	7,08		Stärke und Kleie	18,4
Fett	6,17		Fett	5,9
			Verlust	9,4

*) Die Getreidearten etc p. 148.

Bestandtheile von Weizenkleber in 100 Th.

Nach v. Bibra:			Nach Ritthausen:	
Pflanzenfibrin (in kochendem Weingeist unlösliche Substanz)		70,95	Gluten-Casein (unlöslich in Weingeist)	28,3
Pflanzenleim	in Weingeist lösliche Subst. 23,2	14,4	In Weingeist lösl. Proteinstoffe	42,0
Casein		8,8		
Fett		5,85	Fett	6,0
			Stärke, Kleie und Verlust	16,0 / 7,7

Es geht aus diesen Zahlen klar hervor, dass aus Kleber, wenn man ihn fein zertheilt, wie er durch Auflösung und Fällung aus dieser Lösung erhalten wird, mit Weingeist von gewöhnlicher Temperatur oder bis zu 30, höchstens 40 ° C. erwärmt extrahirt, eine viel grössere Menge Proteinstoffe gelöst wird, als man bisher annahm, die Methode des Auskochens mit Weingeist daher zu ganz ungenauen Resultaten führt, welche kein richtiges Bild von der Zusammensetzung der Substanz geben. Sie zeigen ferner, dass der nach diesem Verfahren verbleibende Rückstand des Klebers, — bisher Pflanzenfibrin genannt, — ein sehr gemischter und unreiner Körper ist und ausser den beträchtlichen Mengen Stärke und Kleie noch bedeutende Mengen von ursprünglich in Weingeist löslichen, durch Kochen damit aber umgewandelten oder durch das unlöslich gewordene Casein vor der Auflösung geschützten Proteinkörpern enthalten muss. Rechnet man z. B. von den 70 p. C. Pflanzenfibrin, die v. Bibra im Kleber fand, 15 p. C. an Stärke und Kleie, die auch bei sehr guter Auswaschung im Durchschnitt zurückbleiben, ab, so würde die Menge des Fibrins noch 55 p. C. betragen; bei meinen Bestimmungen ergab sich aber der Gehalt an in Weingeist unlöslicher Substanz, an Gluten-Casein im Mittel zu ca. 30 p. C., somit mussten in den 55 p. C. Pflanzenfibrin noch 25 p. C. lösliche Proteinstoffe vorhanden sein.

Es durfte gewiss gerechtfertigt erscheinen, wenn ich zur Bezeichnung der in Weingeist unlöslichen Substanz des Klebers den älteren Namen Pflanzenfibrin in Gluten-Casein umänderte; die Aehnlichkeit mit dem Pflanzen-Casein ist grösser, als die mit dem thierischen Fibrin. Da sie indessen nicht identisch ist mit dem gewöhnlich als Pflanzencasein bezeichneten Legumin, so konnte sie,

ohne sie ihrem Charakter nach ganz davon zu trennen, wohl am geeignetsten durch den gewählten Namen von diesem unterschieden werden.

In Weingeist lösliche Proteinstoffe des Klebers.

Es ist so eben dargethan worden, dass der Kleber weit grössere Mengen an diesen Körpern enthält, als man auf Grund der früheren Untersuchungen annehmen konnte. Meist wurde der in Weingeist lösliche Theil als homogene Substanz angesehen, welche nur etwas Fett enthalten sollte, und als Pflanzenleim bezeichnet; doch führten de Saussure und Berzelius Mucin, Dumas und Cahours und v. Bibra Casein als einen vom Leim verschiedenen Bestandtheil auf.

Ausser dem Fett findet sich darin noch eine gewisse Menge Stärke, die durch die Wirkung des Weingeistes bloss gelegt, in die Auflösuung mit übergeht und durch Filtration nicht vollständig abgeschieden werden kann.

Wenn man nun auf das völlig gereinigte Produkt Weingeist von verschiedener Concentration wirken lässt, oder in Essigsäure löst und die Lösung in verschiedenen Antheilen mit Kali fällt, so erhält man Substanzen, die im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt verschieden sind und sich auch in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden, womit schon hinreichend angedeutet ist, dass es ein Gemisch mehrer Proteinstoffe sei, das durch den Weingeist gelöst wird.

Die beste Ausbeute erhielt ich, wenn, nach dem Verfahren 2, der Kleber in kleine Stücke zerzupft mit Weingeist von 60—80 pCt. bei gewöhnlicher Temperatur möglichst erschöpft, der Rückstand dann in Kaliwasser gelöst, Stärke und Kleie decantirt, und die durch Fett getrübte Lösung mit geringem Ueberschuss an Essigsäure gefällt, die Fällung aber so lange mit Weingeist von 70 pCt. Tr., bis zu 30—40 °C. vorher erwärmt, auf dem Filter behandelt wurde, bis die ablaufende Lösung nur noch Spuren von Substanz enthielt. In den nachstehend erwähnten Versuchen betrug die Menge der aus den Lösungen dargestellten Proteinstoffe, einige unvermeidliche Verluste nicht gerechnet:

1. von 692 Grm. (mit 231 Grm. Trockensubstanz):			2. 830 Grm. frischem Speltkleber (mit 277 Grm. Trockensubstanz):		
bei der 1. Extraction	60 Grm.	= 79,2	78,1 Grm.	= 107,4 Grm.
„ „ 2. „	19,2 „		29,3 „	

3. von 1964 Grm. frischem = 654 Grm. trocknem Weizenkleber

bei der 1. Extraction	105 Grm.
mit Kupfersalz gefällt aus der Mutterlauge des nach dieser Extraction gelösten und gefällten Klebers	50 „
bei der 2. Extraction	150 „
	in Sa. 305 Grm.

Die Präparate enthielten sämmtlich in dem Zustande, in welchem sie, — über Schwefelsäure völlig getrocknet —, gewogen wurden, noch durchschnittlich 10 pCt. Reste an Alkohol und Wasser, die beim Trocknen bei 130 ° C. sich ergaben.

Für die angewandten Mengen Mehl, lufttrocken, berechnet sich hiernach die Menge der gelösten und aus den Lösungen dargestellten Proteinstoffe, von

1.	2.	3.	
1550 Grm.	2000 Grm.	7000 Grm.	Mehl
79,2 „	107,4 „	305,0 „	Proteinstoffe
5,1 p. C.	5,3 p. C.	4,3 p. C.	„

Ohne Zweifel würden die Resultate ähnlicher Bestimmungen bei Mehlsorten von sehr verschiedenen Weizen, wenn insbesondere bei demselben Weizen eine Trennung in mehre Mehlsorten nicht stattfindet, sehr verschiedene Resultate ergeben.

Die einzelnen Proteinstoffe, in welche man diesen in Weingeist löslichen Theil zerlegen kann, sind, wie schon bemerkt ist: Gliadin oder Pflanzenleim, Gluten-Fibrin und Mucedin. Eine quantitative Trennung derselben ist nicht wohl möglich, aber auch mit einiger Mühe nur gelingt es, kleinere Mengen der einzelnen Körper in möglichst reinem Zustande daraus darzustellen. Ihrer Zusammensetzung nach sind Gluten-Fibrin und Mucedin reicher an Kohlenstoff und geringhaltiger an Stickstoff als der Pflanzenleim; letzterer und Mucedin zeigen in dem Verhalten zu Weingeist, verdünnten Säuren u. s. w. eine grosse Beständigkeit, während Gluten-Fibrin leicht sich verändert und in eine unlösliche Modification übergeht. Sie werden jedoch sämmtlich grösstentheils unlöslich, wenn sie im wässrigen Zustande in der Wärme getrocknet werden.

Darstellung der Proteinkörper aus der weingeistigen Lösung. Bei der Darstellung des Gemenges ist es erforderlich, um die Umwandlung des Gluten-Fibrins in die unlösliche Modification zu verhüten, die vereinigten weingeistigen Lösungen durch Destillation zunächst nur so weit zu concentriren, dass die rückständige Lösung noch 40—50 pCt. (dem Volumen nach) Alkohol enthält, was in der Regel der Fall ist, wenn die

Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt wird. Beim Erkalten der rückständigen Lösung scheidet sich eine schleimige klare Masse aus von bräunlich gelber Farbe, gemischt mit wenig käsig-flockigem Gluten-Casein und beträchtlichen Mengen Fett: 1. Fällung.

Eine 2. Fällung giebt die von diesem Niederschlage abgegossene Lösung, wenn der Weingeist daraus durch Destillation beinahe vollständig abgeschieden und die rückständige Flüssigkeit stark erkaltet wird.

Es bleibt hiernach eine wässrige, nur wenig Alkohol enthaltende Lösung zurück, die durch Verdampfen im Wasserbade noch etwas concentrirt und dann stark erkaltet noch eine geringe Menge Substanz abscheidet; da sie sehr sauer reagirt (in Folge des Gehalts an sauren phosphorsauren Salzen oder theilweise auch freier Phosphorsäure), so wird durch Zusatz einiger Tropfen Kalilösung die Abscheidung vermehrt und erfolgt dann auch viel rascher und vollständiger. 3. Fällung.

Aus der darnach verbleibenden Flüssigkeit fällen Kupfersalze unter gleichzeitigem Zusatz von wenig Kali noch Proteinstoffe als Kupferoxydverbindung in blaugrünen Flocken aus, welche dann in sehr verdünnter Kalilauge zu lösen, durch Decantiren oder Filtriren von beigemengten andern Kupferverbindungen zu trennen sind, und durch wenig Säure als reine Kupferverbindung wieder gefällt werden. Ich habe die letztere indessen niemals gewogen, trotzdem ihre Menge nicht ganz unbedeutend ist. — Diese letzte Flüssigkeit enthält übrigens ausser phosphorsauren Salzen (hauptsächlich Kalisalz) auch Umwandlungsprodukte der Stärke: Dextrin und Zucker, vielleicht auch etwas in Weingeist und Wasser lösliches Gummi.

Die 1. Fällung ist zweckmässig bei den weiteren Versuchen von der 2. und 3. getrennt zu halten, wogegen die letzteren vereinigt werden können.

Sämmtliche Fällungen werden zunächst nun mit absolutem Alkohol behandelt, bis sie vollständig erstarrt und fest sind, wobei sie mit einem blanken eisernen Spatel tüchtig durchgearbeitet und noch ehe sie ganz erstarrt sind, in kleine Stücke zerrissen oder zerschnitten werden müssen; nach vollständiger Entwässerung behandelt man mit Aether, bei Zimmertemperatur, bis alles Fett aufgelöst und entfernt ist, nimmt dem Aetherrest in der Substanz dann durch absoluten Alkohol weg und trocknet hiernach über Schwefelsäure. Bei der ersten Einwirkung des Alkohols lösen sich

ausser einem Theil Fett auch beträchtliche Mengen von Proteinstoffen, namentlich auch Gluten-Fibrin auf und es entstehen milchigtrübe Flüssigkeiten, die vereinigt und für sich abdestillirt und bis zu kleinem Volumen concentrirt werden; die so erhaltene concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten meist nur eine geringe Menge Substanz ab; bei Zusatz von Wasser entsteht aber ein bedeutender Niederschlag von zähschleimiger Beschaffenheit; Aether fällt die gelösten Proteinkörper, unter Auflösung der Fette, vollständig aus als weisse, voluminöse flockige Masse; man fällt daher mit diesem, entfernt, nachdem alles Fett gelöst und abgeschieden ist, den Aetherrest mit absolutem Alkohol, presst die auf einem Leinenfilter gesammelte Substanz möglichst aus, wobei sie viel dichter wird, und trocknet sie dann über Schwefelsäure. Diese Fällung ist im Folgenden als 4. Fällung bezeichnet.

Die in der angegebenen Weise dargestellten Substanzen sind sämmtlich fest, mehr oder weniger zäh und spröde, weiss oder gelblich weiss und meist von erdigem Ansehen.

1. Gluten-Fibrin.

Die Substanz, für welche ich den Namen Pflanzenfibrin in Gluten-Fibrin umänderte, ist am einfachsten aus der Fällung 4 zu erhalten.

Diese wird in Weingeist von 50—60 pCt. Tr. in der Wärme gelöst, so dass die Lösung in der Wärme nicht ganz gesättigt ist, wozu man die etwa 8—10 fache Menge Weingeist vom Gewicht der trocknen Substanz bedarf. Die Lösung scheidet nach dem Erkalten eine zäh-schleimige bräunlichgelbe Masse ab, welche, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen ist, wiederholt, aber in stets geringeren Mengen Weingeist in der bezeichneten Weise gelöst und gefällt, zuletzt mit viel absolutem Alkohol durchgeknetet wird, um sie fest und wasserfrei zu erhalten; sie erstarrt nur langsam, bleibt längere Zeit hindurch gallertartig und weich, und erscheint nach dem Trocknen über Schwefelsäure theilweise noch hornartig. Die Analyse ergab für diese Substanz, nachdem sie bei 130° völlig getrocknet war, die Zusammensetzung:

a) Aus Speltkleber:		b) Aus Weizenkleber:
C =	53,59	53,74
H =	6,97	7,32
N =	16,81	16,95
O + S. =	22,63	21,99

Da sie noch nicht völlig rein ist und noch geringe Mengen Stärke oder deren Umwandlungsprodukte, so wie etwas Pflanzenleim enthält, muss sie in Kaliwasser in der Kälte gelöst, die Lösung, nachdem sie klar filtrirt oder decantirt ist, mit Essigsäure in geringem Ueberschuss gefällt, darnach aber nochmals aus heisser weingeistiger Lösung gefällt werden. Analysen dieses reineren Präparats habe ich nicht ausgeführt.

Etwas umständlicher ist die Darstellung des Fibrins aus der Fällung 1, welche den grösseren Theil davon enthält. Die früher von mir bereits angegebenen Darstellungsmethoden beruhen im Wesentlichen 1) auf der geringeren Löslichkeit des Fibrins in 50 — 60 procentigem Weingeist, 2) auf der Fällbarkeit aus noch stark saurer (mit Essigsäure bereiteter) Lösung durch Kali oder Ammoniak; eine 3. Methode, welche ans dem Vorhergehenden sich ergiebt, in meinen frühern Mittheilungen aber nicht hervorgehoben worden ist, beruht auf der Löslichkeit in sehr starkem Weingeist, in welchem sich Leim und Mucedin in verhältnissmässig geringerer Menge auflösen.

In keinem Falle gelingt es, die gesammte Menge des in den Fällungen enthaltenen Fibrins darzustellen, da die Abscheidung immer durch die Gegenwart des Leims und Mucedins, deren Lösungen wie Lösungsmittel darauf einwirken, mehr oder weniger gehindert wird. Die Rohsubstanz muss von der weiteren Verwendung stets völlig von Fett befreit sein; da sie aber gewöhnlich auch etwas Stärke enthält, scheidet man auch diese durch Auflösen in Kaliwasser, Decantiren oder Filtriren der Lösung zuvor ab und fällt aus der Lösung durch Zusatz von Essigsäure bis zu höchst geringem Ueberschuss.

Nach der ersten Methode wird das fettfreie Gemisch der ersten Fällung in wenig heissem Weingeist, 5 — 6fache Menge vom Gewicht der Substanz, gelöst; die nach starker Abkühlung abgeschiedene, bräunlichgelbe und klare, mit käsigen Flocken untermengte Masse aufs Neue in Weingeist gelöst und bis zu gewöhnlicher Temperatur abgekühlt, scheidet zunächst die geringe Menge darin enthaltenen Gluten-Caseins in weissen schleimigen Flocken ab, während die übrigen Substanzen noch in Lösung bleiben. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Weingeist aus und kühlt das durch Destillation etwas concentrirte Filtrat stark ab, die Lösung trübt sich allmälig, ein fibrinreiches Gemenge abscheidend, das man nach

1—2 Tagen als zusammenhängende, sehr zähe Masse von bräunlich, gelber Farbe bei völliger Klärung der Flüssigkeit erhält. Durch noch mehrmaliges Auflösen und Fällen in Weingeist wird das Fibrin ziemlich rein und frei von Leim und Mucedin gewonnen. — Der Erfolg des Verfahrens hängt zum grossen Theil davon ab, dass möglichst gut abgekühlt und die Menge des Weingeistes bei den einzelnen Versuchen nicht zu gross genommen wird. Die weingeistigen Mutterlaugen enthalten Pflanzenleim und Mucedin, aber noch einen Theil Gluten-Fibrin.

Nach der 2. Methode wird in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Kali oder Ammoniak fractionirt gefällt; sobald nach allmäligem vorsichtigen Zusatz von Kali eine flockige, leicht sich sammelnde Fällung entsteht, wird dieser unterbrochen, die Lösung nach einiger Zeit abgegossen und die ausgeschiedene Substanz in ähnlicher Weise wiederholt behandelt. Die letzte Fällung wird mit Kali vollständig neutralisirt, hiernach durch Auflösen und Fällen in Weingeist gereinigt, mit absolutem Alkohol entwässert und in feste Form gebracht. Aus den sauren Mutterlaugen scheidet man Leim und Mucin, nebst wenig Fibrin dadurch ab, dass man sie mit Kali völlig neutralisirt und die Fällung sich in längerer Ruhe sammeln lässt; diese Abscheidung ist indessen nicht ganz vollständig, doch kann der gelöste Rest durch Kupfersalz und Kali gefällt werden.

Um nach dem 3. Verfahren Gluten-Fibrin zu erhalten, muss das Gemisch öfter in möglichst wenig Weingeist von 60—70 pCt. heiss gelöst und mit absolutem Alkohol wieder gefällt werden; die entstandenen Lösungen sind, wie zur Gewinnung von Fällung IV und der Darstellung des Fibrins daraus bereits oben angegeben ist, zu behandeln.

Zusammensetzung des Gluten-Fibrins. Nach der 1. und 2. Methode dargestellte Präparate zeigten die Zusammensetzung:

	1. Präp.	2. Präp. a.	2. Präp. b.	Mittel.
C	54,50 p. C.	54,42	54,01	54,31 p. C.
H	7,31 „	7,00	7,24	7,18 „
N	16,89 „	16,89	—	16,89 „
S	1,01 „	1,02	—	1,01 „
O	—	—	—	20,61 „

Eine beträchtliche Anzahl andrer analysirter Präparate erwies

sich zwar ziemlich constant im Stickstoffgehalt, sehr schwankend aber im Gehalt an C.

Eigenschaften. Aus weingeistiger Lösung in Masse ausgeschieden, bildet es eine sehr zähe, zusammenhängende, — in kleiner Menge gefällt, auch flockige, — Substanz von bräunlichgelber Farbe und durchscheinend; der Zusammenhang der Theilchen nimmt um so mehr ab, je alkoholreicher der zur Lösung verwandte Weingeist ist. Mit absolutem Alkohol übergossen, wird es lederartig und erhärtet, bei grösserer Masse jedoch erst nach längerer Einwirkung und wiederholter Erneuerung des Alkohols, bisweilen dann auch nur theilweise; im festen Zustande ist es gelblichweiss, undurchsichtig, sehr zähe, so dass es sich nur schwierig fein pulvern lässt und beim Reiben stark elektrisch. Nach der Fällung sofort an der Luft oder über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bildet es harte, spröde, durchscheinende und hornartige Platten von bräunlichgelber Farbe, die sich in Folge starker Zusammenziehung in der Regel von selbst von der Unterlage lösen. Hierbei verliert immer ein Theil der Substanz die Löslichkeit in verdünnten Säuren und Weingeist, was bei andrer Art zu trocknen nicht der Fall ist.

Es ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich theilweise beim Kochen damit und geht bei dauernder Berührung, beim Kochen damit, sowie beim Trocknen in der Wärme schon nach kurzer Zeit in eine Modification über, in welcher es von verdünnten Säuren, Alkalien und Weingeist nicht gelöst wird; es bildet dann eine durchscheinende, weissliche voluminöse Gallert, die bei Zusatz von Essigsäure noch beträchtlich aufquillt, vollkommen klar und so durchsichtig wird, dass die einzelnen Flocken schwer in der Flüssigkeit zu erkennen sind.

In Weingeist von 30—70 pCt. Tr. löst es sich in der Hitze leicht auf mit bräunlichgelber Farbe, scheidet sich aber nach erfolgter Abkühlung grösstentheils wieder ab, um so vollständiger, je wässriger der Weingeist ist. Wiederholtes Kochen dieser Lösungen, namentlich in sehr schwachem Weingeist, hat wie reines Wasser die Umwandlung eines Theils der Substanz in die unlösliche Modification zur Folge und muss aus diesem Grunde am besten immer durch Einstellen in heisses Wasser gelöst werden.

Verdünnte Lösungen scheiden beim Concentriren, oder concentrirte beim Erkalten, auf der Ober-

fläche der Flüssigkeit klare, dicke und weiche Häute ab, die hinweggenommen, sich immer wieder erneuern oder beim Umrühren oder Umschütteln sich wieder lösen. Diese Eigenschaft zeigen weder Mucedin noch Leim, so dass das Auftreten einer solchen Haut in den Lösungen derselben auf einen Gehalt an Fibrin schliessen lässt.

In Weingeist von 80—90 pCt. Tr. (0,86—0,83 sp. G.) ist es auch bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich löslich. Durch Destillation concentrirte Lösungen in Spiritus von 85—90 pCt. gelatiniren nicht oder nur zum Theil, und muss daher die Substanz durch Aether (oder Wasser) daraus gefällt werden; sie hinterlassen beim Verdunsten in dünner Schicht auf einer Glasscheibe das Fibrin als dünne, glänzende und biegsame gelbliche Haut. Bei längerer Einwirkung von absolutem Alkohol oder beim Erhitzen damit wird es zum Theil unlöslich.

Der Uebergang des Fibrins in die unlösliche Modification wird durch Beimengungen von Stärke oder deren Abkömmlingen oder Gluten-Casein sehr beschleunigt; schon deshalb ist es nöthig, diese Beimengungen vor Beginn der Versuche zur Darstellung desselben so vollständig als möglich wegzuschaffen.

Verdünnte Lösungen von Essigsäure, Salzsäure, Weinsäure, Aepfel- und Citronensäure, Kali und Natron lösen es in der Kälte leicht und vollständig auf zu bräunlichgelben Flüssigkeiten, Kali und Natron, wenn sie hinreichend verdünnt sind (bis zu 0,1—0,2 pCt. Gehalt an Kalihydrat), wie die Säuren, ohne es zu zersetzen. Verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure lösen nur wenig davon auf, ebenso Ammoniak, in dem es zur durchsichtigen Gallert aufquillt, ohne dass selbst beim Erwärmen grössere Mengen davon in Lösung gehen; Kalk- und Barytwasser verhalten sich eben so. In Salpetersäure von 1,1—1,2 spec. Gew. löst es sich beim Erwärmen ganz auf, ohne Flocken zu hinterlassen und unter kaum wahrnehmbarer Entwicklung von Untersalpetersäure. Concentrirte oder mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure giebt, wenn die Substanz rein ist, beim Erhitzen eine nur wenig gelb gefärbte Lösung.

Aus den Lösungen in Säuren wird das Fibrin durch Alkalien noch wenn sie stark sauer sind, in weissen Flocken die sich nach einiger Ruhe zu einer durchscheinenden, zusammenhängenden

Schicht zusammensetzen, beinahe vollständig gefällt; der Niederschlag enthält Säure und löst sich zuweilen in reinem Wasser klar auf, wird dann aber bei weiterem Zusatz von Kali bis zur Neutralität abgeschieden.

Auch viele Salze fällen die essigsaure Lösung, doch nur unvollständig; die Niederschläge enthalten theilweise ein wenig der Bestandtheile des fällenden Salzes, sind meist aber unverändertes Fibrin.

Die Lösungen in Kali scheiden bei Zusatz von Säuren bis zu geringem Ueberschuss das Fibrin unverändert und von der Beschaffenheit, wie es aus sauren Flüssigkeiten fällt, ab; Metallsalze geben flockige, schleimige, Oxyd enthaltende Niederschläge und scheiden es vollständig aus. Der Kupferoxydniederschlag ist blaugrün, löst sich mit blauvioletter Farbe in Kali unzersetzt und klar auf, aus welcher Lösung durch Neutralisiren mit Säuren die Verbindung wieder ausgefällt wird.

Aeltere Untersuchungen des Fibrins. Einige der Forscher, welche sich mit Untersuchung der Kleberproteinstoffe befassten, haben zweifellos die von mir als Gluten-Fibrin bezeichnete Substanz unter Händen gehabt, aber theils für Pflanzenleim, theils für Casein angesehen. Mulder beschreibt z. B. als Pflanzenleim einen dem Gluten-Fibrin ähnlich zusammengesetzten Körper (nach der Kochmethode s. pag. 29 dargestellt), welcher sich aus der heissen Lösung abgeschieden hatte und wiederholt gelöst worden war; v. Bibra nennt die Substanz, welche sich aus der weingeistigen Abkochung zuerst abscheidet, wie schon beim Gluten-Casein erwähnt ist, Casein, in der Zusammensetzung aber und den meisten Eigenschaften stimmt sie mit dem Glutenfibrin überein (s. pag. 39). Mulders sogenannter Pflanzenleim (1 u. 2) und das Casein (3 u. 4) von v. Bibra enthielten:

	1.	2.	3.	4.
C	54,93	54,75	54,96	54,81
H	7,11	6,99	7,00	7,10
N	15,71	15,71	15,69	15,72
O	21,68	21,92	21,67	21,69
S	0,57 (?)	0,62	0,68 (?)	0,69 (?)

Die Analysen von Scherer und Jones, von Dumas und Cahours können, weil sie sich sämmtlich auf den in Weingeist unlöslichen Theil des Klebers, welcher wesentlich aus Gluten-Casein besteht, aber Gluten-Fibrin noch in beträchtlicher Menge in der unlöslichen Modification enthalten musste, beziehen, nicht weiter in Betracht kommen.

Die von Mulder und v. Bibra untersuchten Substanzen müssen dem Gehalt an Stickstoff nach, ebenso wie die von den letztgenannten Forschern angewendeten Präparate, noch sehr unrein gewesen sein und theils durch Fett, theils durch Stärke verunreinigt; alle aus den weingeistigen Abkochungen des Klebers zuerst sich abscheidenden Materien enthalten Stärke, und bei der früher üblichen Methode der Entfettung bleiben auch Reste von Fett zurück.

Doch scheint in stickstoffarmen Weizen auch das Gluten-Fibrin ärmer an Stickstoff zu sein als in stickstoffreichen, so dass die Möglichkeit des Vorkommens einer stickstoffärmeren Form des Fibrins im Weizen nicht bestritten werden kann; dieselbe ist von mir im Mais, von Kreusler in der Gerste nachgewiesen worden, und sehr wahrscheinlich findet sie sich in den kleberarmen oder kleberfreien Weizenmehlen (s. 70 — 74).

Gehalt des Weizens an Gluten-Fibrin. Da sich das Gluten-Fibrin sehr unvollkommen nur von den übrigen Bestandtheilen: Leim und Mucedin trennen lässt, so kann die Menge der aus Kleber dargestellten ziemlich reinen Substanz keinen Anhalt zur Beurtheilung des Gehalts im Kleber oder Weizen geben. Ich habe immer nur geringe Quantitäten davon erhalten, aber sehr viel an gemischter Substanz; die Ausbeute betrug meist 2—3 pCt. vom trocknen Kleber, oder 0,25 — 0,35 pCt. vom Mehl, ohne Zweifel aber ist der Gehalt viel grösser; denselben auch nur annähernd genau zu ermitteln ist indessen unmöglich. Nach verschiedenen Beobachtungen, die jedoch durch specielle quantitative Bestimmungen nicht erwiesen sind, glaube ich Grund zu der Annahme zu haben, dass der Gehalt an Gluten-Fibrin in den Weizen sehr verschieden und verhältnissmässig grösser ist bei den weichen Weizen, als bei den harten.

Der Einfluss auf die Zähigkeit und den Zusammenhang des Klebers ist nach den Eigenschaften der Substanz der Art, das sie diese vermindert; ein höherer Gehalt an Fibrin muss den Kleber daher zertheilbar machen, so dass dieser beim Auswaschen aus dem Mehl schwierig oder gar nicht als zusammenhängende Masse gewonnen werden kann.

Mulder, über Pflanzenleim, Erdmann und Marchand, Journ. f. pract. Chemie Bd. 31, 176.

v. Bibra, Casein des Weizens: die Getreidearten und das Brot, p. 154—157.

Scherer, über Pflanzen-Fibrin, Ann. d. Chemie u. Pharmacie Bd. 40, p. 7; Bence Jones, desgl., dasselbe Journ. Bd. 40, p. 65; Dumas & Cahours, Ann. de Chimie (3.) VI., 385.

2. Pflanzenleim: Gliadin. (Glutin.)

Gewöhnlich wird die gesammte in Weingeist lösliche Substanz des Klebers als Pflanzenleim oder nach Taddei, dem Entdecker derselben, als Gliadin bezeichnet; da sie aber ein Gemenge ist, so erklärt es sich sehr leicht, dass die Angaben über ihre Eigenschaften und Zusammensetzung sehr wenig übereinstimmen und bisweilen bedeutend von einander abweichen. Ueberdies ist bei ihrer Darstellung auch auf vollständige Abscheidung der Beimengungen an Stärke und Fett nicht immer genügend Bedacht genommen worden, so dass bisweilen Präparate, welche einige Mengen davon noch enthalten mussten, untersucht und analysirt sind.

Der Körper, welchen ich als Pflanzenleim oder Gliadin bezeichnet habe, ist seiner Zusammensetzung nach beträchtlich geringhaltiger an C und erheblich reicher an N, als die meisten frühern Untersuchungen angeben, und die Eigenschaften sind, wenn er vollkommen rein ist, immer dieselben, aus welchem Weizen er auch dargestellt sein mag.

Bei meinen ersten Untersuchungen (Journal f. pract. Chemie Bd. 85, 193 — 212) hatte ich noch mit unreinen stärkereichen Präparaten gearbeitet; bald jedoch erkannte ich bei mikroskopischer Prüfung mit Jodlösung den bedeutenden Gehalt an Stärke, und gelang es darnach ohne erhebliche Schwierigkeit, reine Substanzen zu erhalten. Nothwendig ist es für jede Darstellung auch von Pflanzenleim, die Rohprodukte so vollständig als möglich von Fett und Stärke zuerst zu reinigen, sobald die mikroskopische Prüfung Gehalt an Stärke ergiebt; diese, überhaupt aber ein Gehalt an Kohlenhydraten lässt sich auch dadurch nachweisen, dass man die Substanzen mit etwas Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, kocht: die Lösungen sind braun bei Gegenwart, farblos bei Abwesenheit von Kohlenhydraten.

In reichlicher Menge ist der Pflanzenleim in den Fällungen 2 und 3, die hauptsächlich noch Mucedin enthalten, ferner in den sämmtlichen weingeistigen Mutterlaugen des Gluten-Fibrins der Fällungen 1 und 4 vorhanden; letztere werden durch Destillation so weit concentrirt, dass sich die gelösten Stoffe bei starker Abkühlung grösstentheils ausscheiden.

Darstellungsmethoden. 1) a. Als einfachste Methode zur Gewinnung von ziemlich reinem Gliadin kann die zuerst von Günsberg angewendete gelten, nach welcher der Kleber direct wiederholt mit Wasser ausgekocht wird; die Abkochungsflüssigkeiten geben beim Abdampfen eine klebrige firnissartige Masse, welche wesentlich Pflanzenleim, gemischt mit Mucedin ist; hierbei gehen aber ein grosser Theil des Leims sowohl, wie alle übrigen Kleberproteinstoffe in Folge ihrer Umwandlung in unlösliche Modificationen vollständig verloren, und die Salze des Klebers wirken zersetzend auf die gelösten Substanzen ein.

b. Nimmt man zu dieser Darstellung die gereinigte, von Casein, Fett und Stärke, auch einem Theil Gluten-Fibrin getrennte Substanz, so erhält man reinere Präparate, als bei Anwendung von rohem Kleber, verliert aber ebenso den grössten Theil davon zufolge der erwähnten Umwandlung.

2) Denselben Erfolg, aber auch die gleichen Mängel hat das von mir früher benutzte Verfahren, nach welchem die Gemenge im wasserhaltigen Zustande einige Zeit erhitzt oder in der Wärme getrocknet und dann mit Weingeist oder sehr verdünnter Essigsäure, welche etwas Pflanzenleim in sehr reinem Zustande lösen, extrahirt werden; aus den weingeistigen Lösungen fällt man durch Abdestilliren des Alkohols, aus der essigsauren durch Alkalien. Da immer gleichzeitig etwas Mucedin gelöst wird, so sind die erhaltenen Substanzen in Essigsäure gelöst fractionirt zu fällen; die erste Fällung ergiebt dann ein Gemenge von Leim und Mucedin, während die zweite Fällung fast reiner Pflanzenleim ist. Um nach diesem Verfahren die unlöslich gewordene Masse möglichst vollständig zu erschöpfen, muss man sie gut zertheilen und die Lösungsmittel jedesmal längere Zeit hindurch in gelinder Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen.

Die angeführten Methoden sind zwar geeignet, ohne viele Mühe reinen Pflanzenleim zu liefern, aber, da dieser, wie auch die ganze Masse der sonstigen Bestandtheile grösstentheils unlöslich wird, nicht vortheilhaft; die unlöslich gewordenen Substanzen lassen sich zu weiteren Versuchen gar nicht mehr verwenden. Ich habe daher später auf anderem Wege versucht, reinen Leim, wo möglich auch in grösserer Quantität, zu gewinnen.

3) Wird der Kleber in kleine Stücke zerrissen erst mit kaltem Weingeist erschöpft, der ungelöste Rückstand dann in Kaliwasser

gelöst, die Lösung, nachdem sich Stärke und Kleie grösstentheils abgesetzt haben, mit Essigsäure gefällt, die Fällung darauf mit viel bis auf 30 ° C. erwärmtem Weingeist von 70 — 75 % Tr. extrahirt, so erhält man, wenn die zuerst gewonnene Lösung für sich bleibt, aus den darnach entstehenden Lösungen beim Erkalten eine Ausscheidung von zähschleimiger Substanz; dieselbe besteht wesentlich aus unreinem Gliadin. Wird sie in kalter verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung so lange in der Kälte der Ruhe überlassen, bis sie klar geworden ist, darauf mit Kali gefällt, der Niederschlag mit Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt, so stellt sie schon fast reines Gliadin dar. Ich fand ihre Zusammensetzung in diesem Zustande bei zwei verschiedenen Darstellungen aus grösseren Mengen Kleber:

Vers. I.	Vers. II.	
C . . 51,96	52,05	Aschefrei berechnet. Der Gehalt an Asche war 0,61 pCt.
H . . 7,01	6,61	
N . . 17,53	17,72	
O + S 23,50	23,62	

Nachdem beide Präparate zusammen in Kaliwasser gelöst, die Lösung klar filtrirt und mit Essigsäure so gefällt war, dass $^2/_3$ der gelösten Substanz als Niederschlag erhalten wurden, hatte der Leim, in der oft erwähnten Weise getrocknet, dann bei 130 ° völlig ausgetrocknet, die Zusammensetzung:

C . . 52,82 pCt.	Aschefrei berechnet. Gehalt an Asche 0,22 pCt.
H . . 7,28 „	
N . . 18,31 „	
O + O 21,59 „	

4) Bei Speltkleber verwendete ich zur Darstellung von reinem Leim die Fällung 1 der ersten und zweiten Extraction*), welche fettfrei waren und aus welchen durch Behandlung mit Alkohol ein Theil Gluten-Fibrin abgeschieden war. Sie wurden mit stets kleinen Mengen Spiritus von 84 pCt. so lange ausgekocht, als sich noch beträchtliche Mengen auflösten; den nachdem verbliebenen zähschleimigen Rückstand löste ich in Kaliwasser, wobei sich eine erhebliche Menge Stärke abschied nnd nach längerer Ruhe sich unter Klärung der Lösung absetzte, fällte dann mit Essigsäure vollständig aus, löste den Niederschlag in verdünnter Essigsäure und fällte

*) 1. Extraction ist das Produkt der Behandlung des zerstückten Klebers mit kaltem Weingeist; 2. Extraction das Produkt der Behandlung des nach der 1. Extraction gelösten und gefällten Klebers.

mit Kali so, dass nach einander drei Niederschläge erhalten wurden. Entwässert und getrocknet hatten sie folgende Zusammensetzung:

	1ter	2ter	3ter Niederschlag	
C	53,69	52,65	53,00	Aschefrei berechnet.
H	6,83	6,65	6,99	
N	17,71	17,89	17,92	
O + S	21,77	22,81	22,09	

Ich habe die Niederschläge 2 und 3 nicht weiter gereinigt, da ihre Zusammensetzung deutlich bewies, dass sie wesentlich Pflanzenleim enthielten.

In ähnlicher Weise erhielt ich ziemlich reinen Leim aus Weizenkleie, aus deren weingeistiger Lösung wie aus der von Kleber drei Fällungen dargestellt waren. Die zweite Fällung — in dem einen Versuch 89 Grm. fettfreier getrockneter Substanz, — wurde in so viel 85 procentigem kochenden Spiritus gelöst, dass kein Rückstand blieb, dann erkaltet und die hiernach abgeschiedene Masse noch einigemal ebenso behandelt; die zuletzt erhaltene Ausscheidung aber (40 Grm., trocken gewogen) wurde durch wiederholtes Auflösen in 50 procent. Weingeist, wobei die ausgeschiedenen Substanzen immer wieder gelöst und gefällt wurden, möglichst gereinigt und der Leim aus den weingeistigen Lösungen wieder dargestellt. Die Zusammensetzung der Fällung 2, und des daraus dargestellten reineren Leims war wie folgt:

	Fällung 2.	Leim.
C	52,88 pCt.	52,92
H	7,70 „	7,07
N	17,30 „	17,60
O	22,12 „	21,48
S		0,93

Dieselben Resultate erzielte ich bei Verwendung andrer Weizenkleiesorten; es ist aber schwieriger als bei Kleber aus den in Weingeist löslichen Substanzen der Kleie, Gliadin in reinem Zustande abzuscheiden, und ist dieses stets ziemlich dunkel, gelbbräunlich, gefärbt; ich habe in keinem Falle die Versuche so weit fortgesetzt, dass es ganz rein war, nachdem ich als erwiesen ansehen konnte, dass die Kleie grössere Mengen Pflanzenleim von derselben Zusammensetzung wie im Kleber enthalten musste.

5) Aus den Fällungen 2 und 3 der weingeistigen Lösung des Klebers ist es weit schwieriger und umständlicher, Gliadin, wenn auch nur in annähernd reinem Zustande, darzustellen, wenn man

nicht zu einer der unter 1 und 2 angegebenen Methoden greifen will; sie sind reich an Mucedin, von dem Gliadin kaum ganz vollständig zu trennen ist. Einige Analysen dieser Fällungen zeigen am besten, dass Substanzen, reicher an Kohlenstoff als Leim, in bedeutender Menge darin enthalten sein müssen; ich fand z. B. bei einem Versuch mit Weizenkleber in der

	2. u. 3. Fällung der 1. Extraction		2. u. 3. Fällung der 2. Extraction	
C . .	53,22	53,25	53,15	52,95 (?)
H . .	7,48	7,01	6,90	7,11
N . .	—	17,36	—	17,37

Werden sie nun in Weingeist von 45 — 50 pCt. Tr. heiss gelöst und erkaltet, die darnach abgeschiedenen Substanzen ebenso behandelt und dies Verfahren noch mehrfach wiederholt, so zeigt sich, dass der Kohlenstoffgehalt der Fällungen allmälig etwas abnimmt, der in den Lösungen enthaltenen Substanzen dagegen zunimmt, während Stickstoff in den ersteren wächst, in den letzteren sich vermindert. Wenn die hiernach erhaltenen Gemische in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Kali in verschiedenen Antheilen gefällt werden, so finden sich in der ersten Ausscheidung die C-reicheren, und N-ärmeren Substanzen; die nächstfolgenden dagegen sind reicher an Pflanzenleim. Ich habe indessen keinen der zahlreichen Versuche so weit fortgeführt, dass ich den Pflanzenleim genau von der Zusammensetzung erhalten hätte, wie bei andern Darstellungen. — Etwas weniger umständlich und langwierig ist es, aus den weingeistigen oder essigsauren Mutterlaugen vom Gluten-Fibrin ein ziemlich reines Präparat zu erhalten hauptsächlich mittelst partieller Fällung der essigsauren Lösung.

Zusammensetzung des Gliadins. Die Resultate der in den früheren Mittheilungen, und der oben bereits erwähnten Analysen sehr reiner Präparate ergeben die Zusammensetzung:

(a. u. b., Leim nach 1 b. u. 2; c. nach 3; d. nach 4; e. von Günsberg nach 1 a. dargestellt).

	a. 1.	a. 2.	b.	c.	d.	e.	Mittel
C. . .	52,48	52,40	52,59	52,82	53,00	52,73	52,67
H. . .	7,66	6,92	7,07	7,28	6,99	16,81	7,10
N. . .	18,13	18,13	17,91	18,31	17,92	17,70	18,01
O. . .	20,81	21,63	21,39	21,59	22,09	22,76	O. 21,37
S. . .	0,92	0,92	0,78				S. 0,85

Unter Abzug von 0,26 pCt. Asche. Aschefrei berechnet.

Eigenschaften. Im frischen wasserhaltigen Zustande aus schwachem und starkem Weingeist, oder aus saurer Lösung bei vollständiger Neutralisation der Säure gefällt, besitzt der Leim eine sehr zähschleimige Consistenz, ist aber viel dünnflüssiger, wenn er aus concentrirter heisser Lösung in 50—60procentigem Spiritus sich abgeschieden hat oder noch Mucedin und Gluten-Fibrin in einiger Menge enthält; bei dieser Consistenz ist er jedoch sehr dehnbar, so dass sich lange dünne Fäden bilden, wenn man z. B. einen Glasstab in die Masse taucht und dann hoch emporhebt. In Masse erscheint er hellgelb oder gelblichgrau und ist etwas seidenglänzend, wenn die Substanz gegen Glaswände gerieben wird.

Bei Einwirkung von absolutem Alkohol wird er fest und erhärtet allmälig zu einer gelblichweissen Masse, die über Schwefelsäure getrocknet ein erdiges Ansehen erhält, etwas zäh und beim Reiben stark elektrisch ist; fein zerrieben bildet er dann ein mehliges leichtes Pulver.

Beim Eintrocknen weingeistiger gesättigter Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure bleibt der Leim als gelblichweisse, durchsichtige klare Schicht zurück, die sich bei vollständigem Austrocknen von selbst von der Unterlage als zusammenhängende Platte löst, dabei aber die Glasur von Porcellan- oder Glasgefässen mit losreisst; um ihn in dieser Form darzustellen, muss die Lösung in Platin- oder Silberschalen verdunstet werden. Mit Alkohol entwässerter Leim zieht mit diesem noch getränkt rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst darnach zu einer glashellen klaren Masse, die dann beim Austrocknen diese Beschaffenheit behält.

Durch Trocknen der wasserhaltigen Substanz in der Wärme verliert sie grösstentheils ihre Löslichkeit in verdünnten Säuren, Alkalien, Weingeist und Wasser und erscheint dann hornartig und dunkelgelb gefärbt.

Getrockneter Leim schmilzt schon bei gelindem Erhitzen, zersetzt sich aber bald unter Bildung von leicht zusammensinkendem, rasch sich wiedererzeugendem Schaum, nach stärkerem Erhitzen mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle; bei vollständiger Verbrennung bleiben immer nur höchst geringe Mengen Asche.

Verhalten zu Wasser. Stücke oder Pulver von getrocknetem Gliadin in Wasser geworfen schwimmen, nehmen dieses in der Kälte nur sehr langsam auf, schneller in der Wärme, und bilden nach der Sättigung damit weiche, sehr klebrige, weissliche

Klümpchen oder Flocken. Nach wiederholtem heftigen Umschütteln wird das Wasser trübe und schäumend und giebt mit Gerbsäure, salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Oxyd geringe Niederschläge. Die Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Temperatur beträchtlich zu; beim Kochen ballt sich die Masse zu klaren, durchsichtigen Klümpchen zusammen und es entsteht eine hochaufschäumende klare Lösung, welche sich nach dem Erkalten stark trübt, beträchtliche Niederschläge giebt mit Gerbsäure, Quecksilbernitraten, Kupfervitriol und Kali, schwefelsaurem Zink und andern Salzen, bei längerer Ruhe feine weisse Flocken absetzt und nach dem Verdampfen bis zu geringem Volumen eine der angewandten ähnliche Substanz hinterlässt. Nach wiederholtem Kochen mit erneuerten Portionen Wasser löst sich indessen nichts mehr auf, und der Rückstand ist unlöslich in allen Flüssigkeiten, von welchen der Leim leicht gelöst wird, quillt aber in verdünnter Essigsäure zu einer farblosen, klaren Gallert noch bedeutend auf. Die Zusammensetzung dieses Rückstandes zeigt, dass der Leim durch siedendes Wasser allmälig zersetzt und hierbei unlöslich wird.

Bei einem Versuch mit Substanz von $18,_{13}$ pCt. Gehalt an Stickstoff, $0,_{92}$ pCt. Schwefel ergab die wässrige abgedampfte Lösung einen Körper mit $17,_{57}$ pCt. Stickstoff, $0,_{65}$ pCt. Schwefel, und der unlösliche Rückstand enthielt $16,_{6}$ pCt. N., $1,_{06}$ pCt. Schwefel.

Wird die durch Kochen erhaltene Leimlösung bis zur Trockne abgedampft, so ist der Rückstand theilweise unlöslich in Weingeist und Essigsäure; ebenso verhält sich weingeistige Lösung, und wässriger Leim in der Wärme getrocknet verliert zum grössten Theil seine Löslichkeit. Die unlösliche Masse quillt in Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten zu einer wasserhellen durchsichtigen Gallert auf.

Verhalten zu Weingeist. Die Löslichkeit ist schon bei geringem Alkoholgehalt des Weingeistes wesentlich grösser als in reinem Wasser, nimmt aber beträchtlich zu bis zu einem Gehalt von 60—70 pCt. Tr., vermindert sich darnach rasch wieder, und in absolutem Alkohol ist Gliadin völlig unlöslich. Durch Erwärmen wird die Löslichkeit ausserordentlich gesteigert, sowohl in schwachem wie in starkem Spiritus, doch scheidet sich die gelöste Substanz grösstentheils wieder bei guter Abkühlung ab; Lösungen in Spiritus von 50—70 pCt. Tr. geben indess nur dann einen Theil des Leims ab, wenn sie in der Hitze gesättigt oder nahezu gesättigt sind.

Verhalten zu verdünnten Säuren und Alkalien. In den als Lösungsmittel für Kleber und Gluten-Fibrin bezeichneten Säuren und Alkalien löst sich Gliadin äusserst leicht und völlig klar auf, auch wenn sie ausserordentlich stark verdünnt sind; es genügt, einer grossen Menge Wasser einige Tropfen concentrirter Lösungen von Salzsäure, Essig-, Aepfel-, Wein- und Citronensäure, Kali, Natron oder Ammoniak hinzuzufügen, um erhebliche Mengen Leim in kurzer Zeit, insbesondere im wasserhaltigen Zustande angewendet, zu lösen, auch bei sehr niedriger Temperatur. Auch von Kalk- und Barytwasser werden merkliche Mengen völlig klar mit gelblicher Färbung aufgelöst. Keine der genannten Substanzen wirkt, wenn sie hinreichend verdünnt sind und die Lösung bei niedriger Temperatur erfolgt, zersetzend auf Gliadin, welches daher durch die geeigneten Reagentien unverändert in Form einer zäh-firnissartigen, sehr dehnbaren Masse wieder gefällt wird. Am leichtesten löslich ist es in sehr verdünnnter Salzsäure, Essigsäure und in Kali und natronhaltigem Wasser; die Flüssigkeiten sind bei erheblichem Gehalt an gelöster Substanz etwas gelb gefärbt, besonders die alkalischen und letztere reagiren bei einem Verhältniss von 3 Th. Kalihydrat auf 100 Th. Gliadin noch stark alkalisch. Die Lösung in Ammoniak ist niemals klar; für verdünnte Phosphorsäure ist die Löslichkeit weit geringer als für die ebengenannten, verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Oxalsäurelösung nehmen nur sehr unbedeutende Mengen auf.

Concentrirte Salzsäure, Salpetersäure von $1{,}_2$ sp. G., Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, geben nach kurzem Kochen mit Gliadin völlig klare Lösungen, welche bei ersterer bläulich, mit deutlichem Schimmer von braun, bei Salpetersäure gelb, und bei Schwefelsäure ganz farblos oder sehr wenig röthlich gefärbt, sind.

Da der Leim in den meisten Salzlösungen fast ganz unlöslich oder doch nur sehr wenig löslich ist, so wird aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren, durch diese zum grössten Theil unverändert ausgefällt, indem er die Flüssigkeit anfänglich trübend sich allmälig klar und firnissartig absetzt; nicht gefällt wird die verdünnte essigsaure und wässrige Lösung durch Quecksilberchlorid.

Verbindungen mit Metalloxyden entstehen bei Zusatz der Lösungen von Metallsalzen, z. B. Quecksilber-, Kupfer-, Zink-

salzen, salpetersaurem Silber, Platin- und Eisenchlorid, Bleiessig etc. zur alkalischen Lösung; sie scheiden sich in schleimigen Flocken ab, sind bei Platin gelb, bei Kupfer blaugrün, Eisen gelbbräunlich gefärbt, bei den übrigen Metallen farblos. Die Kupferverbindung, welche ich bisher noch nicht analysirt habe, löst sich in Kali mit tief violetter Farbe auf. Kohlensäure und lösliche kohlensaure Salze, Alaun, Ferrocyankalium, Kalk- und Barytsalze trüben die alkalische Lösung, die sich indess unter Abscheidung unveränderten Leims nach einiger Zeit völlig klärt.

Bei den älteren Untersuchungen der Substanz ist der Gehalt an Kohlenstoff meist viel höher, und die Menge des Stickstoffs weit niedriger gefunden worden, als meine Analysen und die von Günsberg ergaben. Nur Boussingault scheint ein ziemlich reines Präparat erhalten zu haben, indem er rohen Pflanzenleim (I.) (d. h. die Gesammtmasse der in Weingeist löslichen Substanz) in Essigsäure löste und dann mit kohlensaurem Ammoniak fällte (II.); nach der Analyse war für I. und II. die Zusammensetzung:

	I.	II.
C . .	54,2	52,3
H . .	7,5	6,5
N . .	13,9	18,9
O . .	24,4	22,3

wornach das Präparat II. etwas Ammoniak enthalten musste.

Die Analysen von Jones (1), Dumas u. Cahours (2 u. 3), von Bibra (4 u. 5), geben als Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C . .	55,22	53,3	53,8	53,70	53,43
H . .	7,42	7,2	7,0	7,20	7,04
N . .	15,98	15,9	15,5	15,53	15,60
O . .	21,38	23,6	22,8	22,69	23,05
S . .			0,9	0,88	0,88

Wenn man diese Ergebnisse vergleicht mit den von mir erhaltenen und bedenkt, wie unvollkommen die Methoden der Darstellung und Reinigung waren, welche von den genannten Forschern angewendet wurden, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass die analysirten Präparate sehr unrein sein mussten, die Analysen derselben daher nicht massgebend sein können.

Die von mir zur Darstellung des Gliadins angewendeten Methoden geben grösstentheils keine Veranlassung zu der Meinung,

dass die erhaltenen Präparate Zersetzungsprodukte seien; wenn schon die Rohprodukte, in denen noch reichlich Stärkemehl vorhanden ist, und für die doch eine Zersetzung nicht angenommen werden kann, viel mehr N enthalten, als früher in dem in ganz ähnlicher Weise dargestellten Pflanzenleim gefunden wurde, so folgt von selbst, dass unter den in Weingeist löslichen Körpern des Klebers solche vorkommen müssen, die sehr reich an Stickstoff sind und in denen der Gehalt an N höher ist als 17 pCt. — Für den Kleber wurde bereits an andrer Stelle nachgewiesen, dass mit Rücksicht auf die ziemlich bedeutenden Reste an stickstofffreien Bestandtheilen in demselben sein Gehalt an Stickstoff beträchtlich höher ist, als man bisher annahm.

Gehalt des Weizens an Pflanzenleim. Bei Besprechung der Methoden zur Darstellung des Pflanzenleims ist schon gezeigt worden, dass die Trennung von den andern Proteinkörpern stets sehr unvollkommen und die quantitative Abscheidung aus dem Gemisch ganz unmöglich ist; man erhält in der Regel nur einen kleinen Theil des vorhandenen Leims in nahezu reinem Zustande; die Menge dieser Substanz gestattet daher auch keinen Schluss auf den Gehalt daran im Kleber oder Weizen. Nur aus der Gesammtmenge der gelösten Körper nach ihrer möglichst vollständigen Reinigung und deren Stickstoffgehalt lässt sich annähernd beurtheilen, ob die Menge des Gliadins grösser oder geringer ist, wenn man die Resultate der Untersuchung derselben von verschiedenen Weizen mit einander vergleicht: je höher darin der Gehalt an Stickstoff, desto grösser ist auch die Menge des darin enthaltenen Gliadins und so umgekehrt. Mit diesem allerdings sehr unbestimmten Resultat muss man sich gegenwärtig leider begnügen, da Berechnungen, bei denen das Gesammtgewicht der gelösten Proteinsubstanz, deren Stickstoffgehalt und der Gehalt an N im Leim, Gluten-Fibrin und Mucedin zu Grunde gelegt ist, doch wenig Werth haben würden.

Meine bisherigen Beobachtungen berechtigen zu dem Schluss, dass in den stickstoff- und kleberarmen Weizen, die häufig mehlig oder weich sind, wenn der Kleber sich mit destillirtem oder weichem Wasser aus ihrem Mehl schlecht auswäscht und wenig Zusammenhang, geringe Dehnbarkeit und Elasticität zeigt, der Gehalt an Gliadin sehr gering ist, verhältnissmässig gross aber bei den Weizen, deren Mehl zähen, elastischen und sehr dehnbaren Kleber giebt; bei letzteren besteht vielleicht auch im Allgemeinen ein proportio-

nales Verhältniss zwischen dem Gehalt an Stickstoff im Weizen und an Gliadin.

Einfluss des Gliadins auf die Beschaffenheit des Klebers und des Weizens. Neben dem Gluten-Casein ist es ohne Zweifel hauptsächlich Gliadin, welche Zusammenhang, Zähigkeit, Dehnbarkeit etc. des Klebers bestimmt; es bildet, so zu sagen, das Bindemittel für die einzelnen Theilchen der übrigen Eiweisskörper, die nicht oder nicht genügend an einander haften, wenn es in zu geringer Menge vorhanden ist. Körner mit gliadinreichem Albumen bilden sich fast immer glasig aus und erscheinen hart; das Albumen erhält durch den höhern Gehalt an Gliadin eine grössere Homogenität, hängt fester und inniger zusammen und erleidet beim Trocknen eine stärkere Zusammenziehung als bei geringerem Gehalt daran, es wird demzufolge dichter und erlangt dann eine grössere Härte und Zähigkeit. Damit sind natürlich auch Aenderungen in der Gestalt und dem Ansehen des Korns verbunden.

Taddei, über Gliadin, Schweigger, Journ. f. Chemie und Physik Bd. 29, 514. — Dumas u. Cahours, Glutin des Klebers, Erdmann, Journ. f. pract. Chem. 28, 427. — Bence Jones, Zusammensetzung des Pflanzenleims, Ann. der Chemie u. Pharm., Bd. 40, 65. — Boussingault, Pflanzenleim, von v. Liebig citirt, Ann. d. Chemie u. Pharm., Bd. 39, 146. — v. Bibra, Pflanzenleim des Klebers: Die Getreidearten und das Brot, p. 152—154.

3. Mucedin.

In der Flüssigkeit, welche bei Anwendung des älteren Verfahrens zur Darstellung der Proteinstoffe aus der weingeistigen Abkochung des Klebers, also nach Abscheidung derselben durch Verdampfen der Lösung bis zur Entfernung des Alkohols verbleibt, fand de Saussure eine Substanz, die er Mucin nannte und die stark zuckerbildend auf Stärke wirken sollte. Berzelius wies in dem bei vollständiger Verdampfung erhaltenen Rückstande Leim und Gummi nach; derselbe schied aber aus dem Pflanzenleim (nach der älteren Bezeichnung) einen von ihm ebenfalls als Mucin bezeichneten Körper durch Aufquellen des Leims in Essigsäure und darauf folgenden Zusatz von Weingeist; dieser löste den essigsauren Leim auf, während Mucin ungelöst zurückblieb. v. Bibra hielt diese so gewonnene Substanz für identisch mit seinem Casein. Ueber die Zusammensetzung des einen oder des andern dieser Stoffe liegen keine Angaben vor.

Nach den von mir näher angegebenen Eigenschaften des Gluten-Fibrins, des Gliadins und den nachstehend anzuführenden Eigenschaften des Mucedins muss die von Berzelius und von v. Bibra als Mucin bezeichnete, in alkoholischer Essigsäure unlösliche Substanz ein in Folge der Erhitzung unlöslich gewordenes Gemenge und Zersetzungsprodukt aller drei Körper sein, kann also für eine reine Substanz nicht gelten. Dagegen ist die Angabe von de Saussure und Berzelius über den Gehalt der erwähnten wässrigen Lösung an Proteinsubstanzen richtig, sie enthält Pflanzenleim, mehr noch an Mucedin, dem löslichsten sämmtlicher Bestandtheile des Klebers, ausserdem Stärke oder deren Umwandlungsprodukte, Phosphorsäure und phosphorsaure Salze. Wenn die Angabe von de Saussure über die zuckerbildende Wirkung des in der Flüssigkeit vermutheten, aber nicht nachgewiesenen oder dargestellten Proteinkörpers nicht auf einem Irrthum beruht, so lässt sich diese Wirkung recht wohl durch die darin vorhandene Säure erklären.

Die Substanz, welche ich anfänglich Mucin, später Mucedin nannte, (um Verwechselungen mit dem in animalischen Flüssigkeiten vorkommenden Mucin zu vermeiden) hat mit den von Berzelius und v. Bibra beschriebenen Materien keine Aehnlichkeit. Sie findet sich hauptsächlich in der zweiten und dritten und noch folgenden Fällung und neben Leim, wie schon erwähnt, in der letzten wässrigen Mutterlauge, aus der sie durch Zusatz einiger Tropfen Kali oder Ammon zum Theil und unrein ausgefällt werden kann.

Darstellung. Zur Darstellung derselben sind die erwähnten Fällungen, deren Zusammsetzung p. 56 angegeben ist, vorzugsweise geeignet; indessen lassen sich auch die Substanzen der weingeistigen Mutterlaugen von der Darstellung des Fibrins und die ersten Niederschläge aus den essigsauren Lösungen bei Gewinnung des Gliadins hierzu verwenden. In jedem Falle erhält man beträchtliche Mengen gemischter Produkte und nur geringe von Mucedin.

Ich gründete die Scheidung des letztern vom Gliadin auf seine geringere Löslichkeit in starkem Spiritus bei gewöhnlicher Temperatur, in welchem Gliadin etwas leichter und reichlicher sich auflöst, ferner auf die Fällbarkeit aus essigsaurer Lösung bei geringem Zusatz von Kali oder Ammoniak. Vom Fibrin wurde es durch Auflösen in Weingeist von 60 pCt. und Erkalten, wobei eine fibrinreiche Fällung entsteht, während Mucedin zumeist gelöst bleibt, so vollständig als möglich getrennt.

Ich löste Fällung 2 und 3 in 60 procent. Weingeist in der Hitze, fällte durch Erkaltung und wiederholte mit dem Ausgeschiedenen dieselbe Behandlung mehrere Male; zu den vereinigten weingeistigen Lösungen setzte ich darnach absoluten Alkohol, bis ein flockiger, bald dicht sich zusammensetzender Niederschlag entstand von bröcklicher Consistenz und gelblichweisser Farbe, während die Flüssigkeit milchig getrübt war. Auflösung und Fällung des Abgeschiedenen wurden öfter wiederholt.

Zur Abscheidung aus saurer Lösung löste ich das Gemenge in verdünnter Essigsäure, setzte dann soviel Kali zur Lösung, bis ein flockiger, leicht zusammenballender Niederschlag von fibrinreicher Masse entstand, fällte dann durch weiteren Zusatz ein Gemenge, das reich an Mucedin war und eine leichtflüssige schleimige Consistenz zeigt, und zerlegte diese in gleicher Weise durch mehrmalige Ausführung der partiellen Fällung, wobei die ersten Fällungen und die letzten leimreichen Mutterlaugen stets zurückgestellt wurden. Zuletzt wurde der Mucedin-Niederschlag, der Säure enthält, mit Kali vollständig neutralisirt, wornach er consistenter, beim Umrühren mit dem Glasstabe stark seidenglänzend war; mit absolutem Alkohol gewaschen und durchgeknetet erstarrte die Masse, die nun in 60 procentigem Spiritus wieder gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt wurde.

Zusammensetzung. Von verschiedenen dargestellten Präparaten hatte das, welches ich für das reinste Mucedin halten musste, die folgende Zusammensetzung:

C . .	$54{,}11$
H . .	$6{,}90$
N . .	$16{,}63$
O . .	$21{,}48$
S . .	$0{,}88$

Bei andern von geringerer Reinheit schwankte der Gehalt an C von $53{,}3$ — $53{,}8$ und der Gehalt an N von $17{,}6$ — $16{,}7$ pCt.

Eigenschaften. Es ist im frischen wasserhaltigen Zustande von schleimiger Consistenz, gelblichweiss, etwas durchscheinend und beim Umrühren stark seidenglänzend. An der Luft oder über Schwefelsäure trocknet es zu einer klaren, hellgelben, festen und spröden Masse ein, die von vielen feinen Risschen trübe und bröcklich erscheint und keine zusammenhängenden Platten bildet, wie Leim oder Fibrin. Mit Alkohol entwässert und darnach über

Schwefelsäure getrocknet, bildet es weisse, wenig gelbliche, bisweilen etwas perlmutterglänzende Stücke, die nur geringen Zusammenhang zeigen und weit weniger fest und zäh sind, als in gleicher Weise getrockneter Leim.

In Weingeist von 60—70 pCt. Tr. löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und in reichlicher Menge völlig klar und farblos auf; beim Erwärmen nimmt aber die Löslichkeit noch erheblich zu, so dass in der Hitze gesättigte oder nahezu gesättigte Lösungen beim Erkalten einen grossen Theil Substanz abscheiden. Aus der kalten Lösung wird es durch Spiritus von 90—95 % als bröckliche, gelblichweisse Masse gefällt. Auch schwächerer Weingeist löst es beim Erwärmen leicht und reichlich, es wird aber durch Erkaltung in um so grösserer Menge wieder abgeschieden, je wasserhaltiger der Weingeist ist.

Die Fällung durch starken Weingeist in Flocken oder als bröckliche Masse ist sehr charakteristisch für Mucedin; Leimlösung wird unter denselben Verhältnissen sehr stark milchig getrübt und der Leim setzt sich als mehlartiges feines weisses Pulver langsam am Boden des Gefässes ab, während ein Theil gelöst bleibt.

Gegen Wasser verhält sich Mucedin wesentlich verschieden von Leim und Fibrin. Obwohl nur wenig löslich darin in der Kälte, doch weit löslicher als Leim, lässt es sich als frisch ausgeschiedene schleimige Masse durch Aufrühren so zertheilen, dass eine trübe schleimige Flüssigkeit entsteht, aus welcher es sich bei längerer Ruhe unter Klärung unverändert wieder absetzt. In der Wärme vollzieht sich diese Vertheilung der Masse in der Flüssigkeit von selbst, ohne Veränderung der Substanz; bei Kochhitze aber wird das Wasser milchig trübe und erhält sich nach andauerndem Kochen in diesem Zustande wochenlang unverändert, während sich allmälig eine zähe flockige Substanz absetzt, die nur theilweise noch löslich ist in Weingeist und Essigsäure. Nach kurzem Kochen klärt sich die trübe Flüssigkeit nach Hinzufügung dieser Agentien noch vollständig auf; es wird das Mucedin demnach bei andauernder Einwirkung des siedenden Wassers zersetzt und grösstentheils in eine unlösliche Substanz übergeführt, nur ein geringer Theil bleibt gelöst.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Mucedin gleich dem Leim und Fibrin beim Trocknen im wasserhaltigen Zustande in der

Wärme, Verdampfen weingeistiger Lösung bis zur Trockne; doch scheint häufiges Erhitzen der Lösung in sehr wässrigem Weingeist keine derartige Wirkung zu haben. —

Zufolge der grösseren Löslichkeit in Wasser, alkoholhaltigem Wasser oder schwachem Weingeist sind die letzten Fällungen aus dem weingeistigen Extract des Klebers, wenn dieser allmälig concentrirt und durch jedesmalige Erkaltung fractionirt gefällt wird, viel reicher an Mucedin als die ersten, und erklärt sich daraus auch der Gehalt daran in der zuletzt bleibenden wässrigen Flüssigkeit, obwohl der Gehalt an Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen hierbei mitwirkend ist. Die Methoden 1 a und b, 2 zur Darstellung des Leims können, wie hieraus auch hervorgeht, nicht ohne Weiteres reinen Leim, sondern müssen ein Gemisch von diesem und Mucedin ergeben, das in der angegebenen Weise zu scheiden und zu zerlegen ist.

Im Verhalten zu sonstigen Agentien ist im Vergleich zu Gliadin kein besonders beachtenswerther Unterschied hervorzuheben; die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten der Lösungen sind fast genau dieselben, so dass auf das verwiesen werden kann, was hierüber für den Leim bereits bemerkt worden ist. Die Aehnlichkeit mit dem Gliadin ist überhaupt sehr gross, doch unterscheidet es sich von diesem stets durch eine viel geringere Consistenz, geringere Zähigkeit und Elasticität; es verändert daher auch in diesem Sinne sehr wesentlich die Eigenschaften desselben, wenn es in grösserer Menge mit ihm gemischt ist, und erscheint daher ein Gemenge beider in flüssigem Zustande dünnschleimiger, weniger zähe, im trocknen (mit Alkohol getrocknet) lockerer und zeigt ebenfalls geringere Zähigkeit.

Da das Mucedin nahezu die Zusammensetzung des Fibrins hat:

	Mucedin	Fibrin
C . .	54,11	54,31
H . .	6,90	7,18
N . .	16,63	16,89
O . .	21,48	20,61
S . .	0,88	1,01

so kann man geneigt sein, es nur für eine andere Form oder Modification des Fibrins, oder für ein weniger reines Präparat desselben zu halten. Doch habe ich, da das Verhalten beider Körper so wesentlich verschieden ist, geglaubt, an dieser Meinung nicht

festhalten zu dürfen, obwohl ich über die tiefer liegenden Ursachen des sehr verschiedenen Verhaltens nichts sagen kann und Verunreinigungen, welche das Fibrin so total zu verändern vermöchten, nicht auffinden konnte.

Einfluss des Mucedins auf die Beschaffenheit des Klebers. Seinen Eigenschaften entsprechend, vermindert Mucedin, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, sehr beträchtlich die Festigkeit und Zähigkeit des Klebers, welcher dann weniger derb und sehr weich ist, bei einiger Ruhe schon in gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen breit läuft und das Ansehen bietet, als ob er geschmolzen sei. Ganz ähnlich verhält sich Mehlteig von Mehl, das gegenüber dem Pflanzenleim und Casein grössere Mengen von Mucedin enthält, er erscheint locker und zerfliessend, zeigt auch nur geringe Dehnbarkeit. — In Folge der Löslichkeit und Zertheilbarkeit in Wasser, wenn dieses nicht sehr kühl ist, wird bei der Gewinnung des Klebers stets ein grösserer Theil davon vom Wasser mit fortgespült oder gelöst, je mehr, je wärmer dieses ist und je länger die Auswaschung dauert; destillirtes und Regen- oder Flusswasser nimmt mehr davon fort, als hartes, und teigt man das Mehl mit Gypswasser ein, wäscht es mit hartem Wasser aus, so wird es wegen der geringeren Löslichkeit in diesen, Salze enthaltenden Flüssigkeiten und der corrodirenden Wirkung der Salze auf die übrigen Bestandtheile des Klebers meist zurückgehalten, so dass der ausgewaschene Kleber weich und von gewöhnlicher Consistenz zurückbleibt. Bei verhältnissmässig bedeutendem Gehalt von Weizen oder Mehl an Mucedin, und geringem an Leim und Casein, würde von jenen kein Kleber gewonnen werden können. (S. auch: über kleberfreies oder kleberarmes Weizenmehl.)

Ueber den Gehalt des Weizens und Klebers an Mucedin lässt sich nur Allgemeines sagen, da eine Methode zur quantitativen Abscheidung, die eine auch nur annähernde Bestimmung seiner Menge gestattete, nicht gefunden wurde. Möglichst rein erhielt ich es gleich den übrigen Körpern stets nur in kleiner Quantität; ich durfte aber aus den Beobachtungen bei den Versuchen zur Darstellung aus Kleber von verschiedenen Weizensorten und dem Verhalten zahlreich dargestellter Kleber schliessen, dass es in sehr wechselnder Menge in den Weizen vorkommt und kein auch nur annähernd constantes Verhältniss zu Leim, Casein und Fibrin besteht.

de Saussure, über Mucin, nach Löwig, Chemie d. organ. Verbindungen Bd. I., p. 527 (aus Bibliothek univers. 1833, Juli. 200); Berzelius, desgl., Lehrbuch d. Chemie 6, 454; v. Bibra, die Getreidearten, p. 154.

Wenn die Bestandtheile des Klebers nach ihrer Zusammensetzung unter einander verglichen werden, so zeigt sich, dass Gluten-Casein und Gliadin, andrerseits Gluten-Fibrin und Mucedin wie für letztere oben schon bemerkt wurde, nicht sehr von einander verschieden sind;

	Gluten-Casein aus Weizen	Gliadin	Mucedin	Fibrin
C . .	52,94	52,76	54,11	54,31
H . .	7,04	7,10	6,90	7,18
N . .	17,14	18,01	16,63	16,89
O . .	21,92	21,37	21,48	20,61
S . .	0,96	0,85	0,88	1,01

Für Casein ist noch besonders dargethan worden, dass seine Zusammensetzung in den Klebergebenden Samen nicht constant und dass es im C-, wie auch im N-Gehalt veränderlich ist. Auf experimentellem Wege lässt sich eine Umwandlung des einen Körpers in den andern jeder der beiden Gruppen, Casein in Leim, Mucedin in Fibrin oder umgekehrt nicht bewirken, wie es auch nicht gelingt, eine der C-reicheren in eine der C-ärmeren zu verwandeln. Ob diese Umwandlung überhaupt möglich ist und sich vielleicht bei verschiedener Ernährung der Pflanzen in dem Samen selbst vollzieht, das sind Fragen, deren endgültige Beantwortung ich zur Zeit noch beanstanden muss.

II. Die in Wasser löslichen Bestandtheile des Weizens.

Es wird angenommen, dass die Eiweisskörper, welche sich bei Behandlung des Mehls mit kaltem Wasser lösen, allein Eiweiss seien; dasselbe ist öfter aus dem Waschwasser vom Kleber durch Erhitzen bis nahe zum Sieden, wonach es gerinnt, dargestellt und seine Zusammensetzung bestimmt worden. Sie wurde bestimmt von Dumas u. Cahours (1), Jones (2), Boussingault (3 u. 4), Adriani (5) mit folgenden Resultaten:

	1.	2.	3.	4.	5.
C . .	53,74	55,0	51,9	52,0	54,78
H . .	7,11	7,2	7,9	6,0	7,34
N . .	15,66	15,9	18,4	18,4	16,01
O . . S . .	23,49	22,9	22,8	22,6	21,87

Ich habe aus den durch Decantiren in der Kälte hinreichend geklärten Waschwässern ebenfalls durch Ansäuren mit einigen Tropfen Salpetersäure und Erhitzen bis zum Sieden diese gerinnbare Substanz dargestellt und nachdem sie in derselben Weise wie die übrigen Proteinstoffe entwässert, entfettet und getrocknet war, wie folgt zusammengesetzt gefunden. Sie enthielt 4,64 pCt. Asche, und nach Abzug dieser Asche:

C . .	53,12
H . .	7,18
N . .	17,60
S . .	1,55
O . .	20,55

Dies Ergebniss weicht sehr ab von dem der frühern Untersuchungen, mit Ausnahme der von Boussingault. Die Substanz verhält sich wie coagulirtes Eiweiss und ist unlöslich in allen Lösungsmitteln für Kleber oder Kleberproteinstoffe.

Da sich aber ergeben hat, dass sich Mucedin und Gliadin oder Pflanzenleim in Wasser etwas auflösen, so könnte die durch Erhitzen coagulirte Substanz auch ein Gemisch dieser Körper und Eiweiss sein, worauf die Zusammensetzung wenigstens hindeutet, da der hohe Schwefelgehalt noch nicht zu der Annahme berechtigt, dass sie ein vom Eiweiss und jenen Körpern verschiedener Proteinstoff sei. Am meisten nähert sich die Zusammensetzung der des Gluten-Caseins, das bei seiner grossen Vertheilung im Mehl und bei Gegenwart der phosphorsauren Salze möglicherweise in einiger Menge gelöst und durch Erhitzen dann coagulirt wird.

Das vom coagulirten Eiweiss abfiltrirte Wasser giebt noch sehr deutliche Reactionen auf Proteinstoffe; fällt man nun mit essigsaurem Kupfer und entsprechendem Zusatz von Kali, so entsteht ein bedeutender Niederschlag, welcher ausser phosphorsaurem Kupfer beachtenswerthe Mengen einer Kupferoxydverbindung von Proteinstoffen enthält. In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit geben die empfindlichsten Reagentien keine Reaction auf Proteinkörper; diese werden somit

vollständig ausgefällt. Die Kupferoxydverbindung im Niederschlage löst sich in Wasser, das mit etwas Kalilauge versetzt ist, leicht auf mit blauvioletter Farbe, und wird, nachdem filtrirt ist, aus der klaren Lösung durch Neutralisiren mit Essigsäure gefällt; nachdem diese Fällung decantirt und abfiltrirt, die Mutterlauge vollständig abgelaufen der Filterinhalt zwischen Papier vorsichtig ausgepresst ist, wird die Substanz in viel absoluten Alkohol gebracht, durch diesen entwässert und gewaschen, darnach über Schwefelsäure getrocknet.

Ich habe auf diese Weise direct aus den möglichst geklärten Waschwässern vom Kleber eine nicht unerhebliche Menge dieser Kupferverbindung dargestellt, indessen sind Analysen davon noch nicht ausgeführt.

Es kann, wenn man weiss, dass Gliadin und Mucedin in kaltem und heissem Wasser löslich sind, nicht überraschen, dass nach Abscheidung des sogenannten Eiweisses noch bemerkliche Quantitäten von Proteinstoffen gelöst bleiben. Die Menge der coagulirten Substanz repräsentirt demnach auch nicht die Gesammtmenge der im Wasser gelösten Eiweisskörper; sie schwankt nach den Bestimmungen von Peligot von $1{,}_{40}$ — $2{,}_{40}$ pCt., nach denen von v. Bibra von $1{,}_{00}$ — $1{,}_{4}$ pCt. vom Gewicht des Mehls. Oudemans fand in zwei Mehlsorten $0{,}_{26}$ und $0{,}_{30}$ coagulirbares Eiweiss und $1{,}_{55}$ und $1{,}_{90}$ nicht coagulirbare in Wasser lösliche Eiweisskörper.

III. Ueber kleberfreies Weizenmehl.

Unter den Weizen, welche im Laboratorium gemahlen, von mir untersucht wurden, fand ich keinen, dessen Mehl nicht Kleber gegeben hätte; aber unter einer grössern Zahl von Weizenmehlsorten, die ich zu verschiedenen Zeiten aus den Mehlhandlungen in Bonn entnehmen liess, kamen einige vor, aus denen sehr wenig oder keine wägbare Menge Kleber, selbst durch Auswaschen mittelst des Siebes erhalten werden konnte. Zwei von den drei Sorten, die jede aus einer andern Quelle bezogen waren, gaben 12 und 10 pCt. frischen, sehr bröcklichen Kleber, welcher etwas mühsam aus auf dem Siebe zurückgebliebenen einzelnen Flöckchen zusammengeballt werden musste, die 3. aber liess keinen wägbaren Rückstand.

Verschiedene in der Absicht angestellte Versuche, Zusätze von Mehl andrer Getreidearten darin aufzufinden, führten zu der Ueberzeugung, dass derartige Zusätze nicht stattgefunden hatten, die Proben also als reines Weizenmehl anzusehen waren.

Da es wünschenswerth war, die Gründe für den Mangel der Kleberbildung so viel wie möglich zu ermitteln, habe ich einige vorläufige Untersuchungen angestellt, bei denen sich die folgenden Resultate ergaben.

Ich suchte zunächst den Grund in einem sehr geringen Gehalt an Pflanzenleim und stellte daher die in Weingeist löslichen Proteinstoffe dar, die ihrem Gewichte nach so genau als möglich bestimmt und auf ihren Gehalt an N untersucht wurden. 300 Grm. lufttrocknes, aus gleichen Mengen der 3 Sorten gemischtes Mehl digerirte ich mit Spiritus von 70 pCt. Tr. bei etwa 35° C. so lange, als sich noch Substanz darin auflöste; die vereinigten Lösungen wurden dann bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens, oder bis dahin durch Destillation concentrirt, dass sie stark schäumten, durch Erkaltung ein Theil der gelösten Substanz ausgefällt, die verbliebene Flüssigkeit bis zur Verflüchtigung des Alkohols verdampft, dann mit wenig Kali versetzt und mit essigsaurem Kupfer sämmtliche darin enthaltene Proteinsubstanz ausgefällt. Dieser Kupferniederschlag wurde so behandelt, wie auf Seite 70 bereits angegeben ist, in wägbare Form gebracht, trocken gewogen und dann seine Zusammensetzung bestimmt; ebenso wurde Gewicht und N-Gehalt der aus der heissen concentrirten Lösung gefällten, in wägbare Form übergeführten und von Fett gereinigten Substanz ermittelt; endlich auch die Menge der im Entwässerungs-Alkohol enthaltenen Proteinsubstanz (nach p. 45) dargestellt.

Die Mehlproben enthielten, lufttrocken:

Probe 1.	2.	3.	
1,57 pCt.	1,83	1,63	pCt. Stickstoff,

waren mithin arm an Eiweisskörpern überhaupt.

Durch Weingeist war von 300 Grm. Mehl an diesen Körpern gelöst worden:

1.	aus der concentrirten Lösung durch Erkaltung abgeschieden	6,58 Grm.
2.	bei Behandlung von 1 mit absolutem Alkohol gelöst .	1,63 „
3.	im Kupferniederschlag enthalten	4,83 „
	in Sa.	13,04 Grm.

oder 4,35 pCt. vom Gewicht des Mehls.

Die Zusammensetzung der Substanz 1 und des Kupferniederschlags, aus welchem die Zusammensetzung der darin enthaltenen Proteinsubstanz 3 berechnet ist, fand ich

Subst. 1	Kupferniederschlag 3	Aus diesem berechnet Proteinsubstanz 3
C . . 53,19	44,88	54,34
H . . 7,26	5,75	6,96
N . . 15,22	12,65	15,31
O + S 24,33	19,30	23,39
	CuO + Asche 17,42	—

Zur richtigen Beurtheilung dieser Resultate muss ich nochmals hervorheben, dass die weingeistige Lösung völlig klar, und wie hiernach anzunehmen ist, frei von Stärke war, die daraus gewonnenen Proteinstoffe also ebenfalls frei davon sein mussten, die Fette waren in jedem Falle vollständig abgeschieden. —

Die völlig farblosen Substanzen 1 und 2 zeigten sich schon in ihren äussern Eigenschaften ganz verschieden von den gleichen aus Kleber dargestellten Präparaten, indem sie nur sehr wenig zäh, sehr locker und fast pulvrig waren; musste hieraus schon auf einen geringen Gehalt an Gliadin geschlossen werden, so erhob die Analyse diese Folgerung zur Gewissheit: bei einem Gehalt von 15,22 pCt. Stickstoff neben 53,19 pCt. Kohlenstoff kann die Menge des Pflanzenleims nur sehr unbedeutend sein. Der Kupferoxydniederschlag konnte ebensowenig etwas davon enthalten, da in demselben die C reichen und N ärmeren Proteinkörper, insbesondere Mucedin, vertreten sein mussten und wie die Analyse darthut, auch vertreten waren.

Erklärt sich nun auch daraus, dass diese Weizenmehle an Kleberproteinstoffen fast ausschliesslich nur Fibrin und Mucedin enthielten, der Mangel der Kleberbildung und die physikalische Beschaffenheit der dargestellten Proteinkörper, so deutet der unverhältnissmässig niedrige Gehalt an Stickstoff in den letztern doch auch darauf hin, dass in den kleberarmen oder kleberfreien Weizenmehlen und in den Weizen, von denen diese stammen, die in Weingeist löslichen Eiweisskörper (Kleberproteinstoffe) eine ganz andre Zusammensetzung haben, reicher an C und gering-

haltiger an N sind, als in den kleberreichen oder überhaupt zähen Kleber gebenden Samen;

oder aber, dass sie darin verbunden sind mit stickstofffreien Körpern, vielleicht organischen Säuren, durch welche ihre allgemeinen Eigenschaften nicht wesentlich, doch ihre Zusammenhangsfähigkeit geändert werden.

Nur zur weitern Erläuterung der vorliegenden Thatsachen mögen von den zahlreichen Bestimmungen, die ich bei kleberreichem Mehl ausführte, die folgenden erwähnt sein. Aus dem Mehl der glasigen Weizen Nr. 13 und 15 (s. d. Tabelle p. 12—13) wurde in derselben Weise, wie bei den kleberfreien Mehlen die dort benannte Substanz 1. dargestellt und ihre Zusammensetzung gefunden:

	Nr. 13.	Nr. 15.
C . .	52,73	—
H . .	6,82	—
N . .	17,21	16,74

In allen andern Fällen waren die N-Gehalte diesen gleich (s. auch p. 56).

Welche von den eben geäusserten Anschauungen die richtige ist, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden; jedenfalls bieten die Thatsachen an sich genügendes Interesse und erklären es vollkommen, dass Mehle der Art keinen Kleber geben.

Es verdient noch beachtet zu werden, dass die Gesammtmenge der in Weingeist gelösten Proteinstoffe absolut und im Verhältniss zum N-Gehalt des Mehls nicht wesentlich geringer ist, als bei andern Mehlsorten; sie betrug 4,35 pCt., während bei anderem, kleberreichem Mehl (nach p. 45) 5,1; 5,3; 4,3 pCt., wobei allerdings nur die im Kleber enthaltene lösliche Substanz berechnet ist, gefunden wurden. Diese 4,35 pCt. enthalten nach der Analyse 0,66 N, demnach vom Gesammtstickstoff des Mehls (1,67 im Mittel) nahezu 40 pCt. Der Mangel der Kleberbildung kann demnach nicht durch einen zu geringen Gehalt an Kleberproteinstoffen überhaupt erklärt werden; in der Tabelle (p. 12 – 13) findet man auch Weizenmehle von gleichem N-Gehalt, aus denen Kleber leicht dargestellt werden konnte.

Es gelang mir nicht, Proben der Weizen, von denen die Mehle stammten, zu erlangen, um zu untersuchen, ob sie auch dann kleberfreies Mehl geliefert haben würden, wenn eine Sonderung der Mahlprodukte in verschiedene Mehlsorten nicht stattfand und

ein grösserer Theil des Albumens auf diese Weise zurückgehalten wurde.

Den Eigenschaften der dargestellten Proteinsubstanz entsprechend, darf man annehmen, dass diese Weizen weich und mehlig waren; man würde sonach für solche Weizen überhaupt folgern dürfen, dass die in ihnen vorkommenden Kleberproteinstoffe von andrer Beschaffenheit und Zusammensetzung sind, als die der glasigen, gemischten oder übergehenden Weizen.

IV. Stickstoff- und kleberreiche Weizen in Deutschland.

Untersuchungen deutscher (auch englischer und französischer) Weizen haben dargethan, dass der Stickstoffgehalt dieser Weizen im Durchschnitt erheblich geringer ist, als von solchen aus dem centralen, süd- und südöstlichen Russland, welche meist sehr reich an Stickstoff gefunden wurden.

Für letztere war dies schon durch Analysen von Millon, Peligot und v. Bibra erwiesen worden, indessen hat erst Laskowsky durch eine grössere Zahl von Analysen russischer Weizen*) aus verschiedenen Gouvernements es ausser Zweifel gestellt, dass in diesen Gebieten stickstoffreiche Weizen sehr häufig sind. Die Resultate seiner Untersuchungen sind nach der von ihm selbst entworfenen Uebersicht folgende:

A. Europäisches Russland.

Gouvernement	Beschaffenheit des Weizens	Gehalt d. W. an Wasser	Stickstoff in 100 Th. des trocknen W.
1. Orenburg	hart.	12,86	4,25
2. Woronesch	hart.	11,23	4,24
3. Tambow	übergehend.	10,91	3,98
4. Charkow	hart.	11,61	3,98
5. Kursk	übergehend.	12,29	3,98
6. Orenburg	do.	10,62	3,95
7. Kaluga	do.	11,44	3,81
8. Orenburg	hart.	10,88	3,67
9. Samara	do.	9,97	3,66
10. Moskau	mehlig.	13,87	3,64
11. Wjatka	do.	12,77	3,63
12. Saratow	übergehend.	10,74	3,56

*) Liebig u. Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 135, p.346—351.

Gouvernement	Beschaffenheit des Weizens	Gehalt d. W. an Wasser	Stickstoff in 100 Th. des trocknen W.
13. Kursk	hart.	11,00	3,56
14. Tula	übergehend.	11,78	3,55
15. Rjasan	do.	10,73	3,51
16. Wjatka	do.	12,56	3,35
17. Taurien	hart.	10,72	3,12
18. Taurien	do.	10,97	2,80
19. Wilno	mehlig.	12,36	1,95
		Mittel 11,52	3,58
	B. Kaukasus.		
20. Eriwan	hart.	10,10	4,30
21. Nachitschewan	mehlig.	12,53	3,41
22. Imiretien	hart.	10,49	3,35
23. Tiflis	do.	11,55	2,62
	C. Sibirien.		
24. Tobolsk	übergehend.	12,27	2,75
25. Tobolsk	do.	12,20	2,73

v. Bibra fand nur in einem der russischen Weizen, Gouv. Samara 3,47 pCt. N, in den andern 2,65—1,67 pCt.; Millon erhielt bei Weizen von Odessa 3,12 pCt., Peligot von solchen aus Polen 2,68 pCt. Hohen Stickstoffgehalt fand ferner v. Bibra in Weizen von den Balearen: 3,86 pCt.

Die von mir mitgetheilten Analysen von drei südrussischen Weizen (s. Tabelle p. 12) ergeben 3,27 — 2,53 pCt. N, erheblich weniger also, als nach den Analysen von Laskowsky erwartet werden konnte.

Für die Weizen andrer Gegenden wurde gefunden:

Aus Aegypten (nach v. Bibra) 1,40 — 1,59 pCt.
„ Algier (nach v. Bibra) 1,80 — 2,48 „
„ Algier (nach Millon) 1,59 — 2,43 „
„ Spanien (v. Bibra) 1,80 — 2,45 „
„ Frankreich (Umgegend v. Lille) (Millon) 1,64 — 2,08 „
„ Nord- u. Mittel-Frankreich (Reiset) 2,08 (im Mittel)
„ Süddeutschland (v. Bibra) 1,55 — 2,85 pCt.
„ Norddeutschland (v. Bibra) 1,57 — 2,92 „
„ Bayern (Mayer) 2,20 (im Mittel)
„ Sachsen (Siegert) 2,42 (im Mittel)

Ein Blick auf diese kleine Tabelle genügt, um den Schluss zu rechtfertigen, dass nach den bisherigen Beobachtungen die meisten Länder, ob heiss oder kalt, feucht oder trocken, Weizen von wesentlich geringerem N-Gehalt produciren, als das centrale und südliche Russland.

Laskowsky erklärt nun die so sehr verschiedene Zusammensetzung, resp. Stickstoffgehalte durch die Verschiedenheit der klimatischen Verhältnisse; er hebt hervor, dass die Hauptmerkmale des continentalen Klimas im östlichen Europa seien: niedere Temperatur des Winters, hohe Temperatur des Sommers und Regenmangel; je weiter von den westlichen Gestaden Europas nach Osten, desto höher die Temperatur des Sommers, desto geringer der jährliche Regenfall.

Es bietet nun die Beobachtung einiges Interesse, dass eine grössere Anzahl der von mir untersuchten Weizen, die im ökonomisch-botanischen Garten, theils auch auf dem Versuchsfelde der Akademie Poppelsdorf gewachsen waren, in einer Gegend also, in welcher die Eigenthümlichkeiten des südrussischen Klimas nicht vorhanden sind, ähnlich hohe Gehalte an Stickstoff zeigten, wie man sie bisher nur bei den südrussischen und wenigen andern fand. Es sind dies die Weizen in der Tabelle (auf p. 12—13) Nr. 4—12, sämmtlich allerdings Sommerweizen; auch andre wie die Nr. 16—19 und 21 waren N-reich, doch nicht im Vergleich zu den russischen Weizen; Nr. 13 u. 14 waren Originalsamen aus dem Banat und Neuschottland, das Speltmehl Nr. 33 war aus Würtemberg. Die Samen stammten von der Ernte 1870. Nr. 5—12 im Jahre 1871 wiederum angebaut, gaben selbst bei den sehr wenig günstigen Witterungsverhältnissen wieder N-reiche Frucht, nach den Bestimmungen von W. Dittmar und Dr. Pott.

	1870.		1871.		
Nr.	5	3,20 pCt.	2,88 pCt.	in 100 Th.	getrockneter S.
„	6	2,96 „	2,51 „	„	
„	7	3,63 „	2,95 „	„	
„	8	3,25 „	3,15 „	„	
„	9	3,17 „	2,76 „	„	
„	10	3,44 „	2,98 „	„	
„	11	2,95 „	2,88 „	„	
„	12	3,11 „	2,89 „	„	

Der N-Gehalt der Ernten von 1871 ist hiernach durchgängig niedriger als der von 1870, und darf man wohl schliessen, dass die weniger günstigen Witterungsverhältnisse darauf Einfluss gehabt haben.

Durch vorwiegenden Einfluss besonderer, den südrussischen ähnlicher klimatischer Verhältnisse lassen sich die beobachteten hohen N-gehalte aber nicht erklären, da solche für die Umgegend von Bonn eben nicht existiren.

Da die Weizen sämmtlich Sommer-Weizen waren, und diese, wie es scheint, sehr häufig reicher an N sind, als Winter-Weizen, so muss die Kürze der Vegetationszeit dieser Weizen als eine der Ursachen angesehen werden, von welchen der N-reichthum der Samen hauptsächlich, natürlich nur indirect, abhängt, wenn angenommen wird, dass in Folge der Verkürzung der Vegetationsphasen die Bildung von grösseren Mengen Stärke beeinträchtigt ist, also eine geringere Menge davon, als unter andern Verhältnissen in den Samen zur Ablagerung gelangt. Die Samen sind demgemäss geringhaltiger an Stärke, das Verhältniss der Eiweisssubstanz zu dieser ist grösser und der procentische Gehalt an N höher. Da in heissen und trocknen Sommern die letzten Vegetationsphasen überdies noch merklich verkürzt werden, so würde gefolgert werden müssen, dass in solchen Sommern N-reichere Samen gebildet werden, als unter normalen Verhältnissen oder in feuchten Sommern, was der Erfahrung nicht widerspricht. Laskowsky hat in seiner Abhandlung leider nicht bemerkt, ob die von ihm untersuchten Weizen ebenfalls Sommerweizen waren; doch ist dies sehr wahrscheinlich*), und es erklärten sich damit leicht die von ihm gefundenen hohen Gehalte an Stickstoff. —

Da die Verkürzung der Vegetationszeit z. B. in trocknen Sommern mit athmosphärischen Verhältnissen zusammenhängt, so müssen diese allerdings als eine der Ursachen, welche die Grösse des N-gehalts der Weizen indirect beeinflussen, angesehen werden.

*) Eine auf den Gegenstand bezügliche Mittheilung von Kohl, Reisen in Südrussland, Th. I., p. 80, dürfte anzuführen von Interesse sein. Kohl schreibt: „Der Weizen kommt in 2 Hauptabtheilungen unter der Benennung von weichem und hartem vor. Die erstere ist die in Deutschland allgemein bekannte Gattung, die letztere aber ein harter, durchsichtiger, glasartiger Sommerweizen, der sich vorzüglich zur Verfertigung von Maccaroni eignet und dazu auch grösstentheils verwendet wird. Dieser wird besonders in den Steppengegenden erbaut, in schönster Qualität aber zeigt er sich im Gebiete des Asow'schen Meeres, wesswegen denn auch Mariupol und Taganrog in diesem Produkt den Vorzug vor Odessa geniessen, während der schönste weiche Weizen aus den polnischen Provinzen von Odessa kommt."

In dem südrussischen Klima werden nach allen bekannt gewordenen Mittheilungen aber auch viele weiche und mehlige Weizen erzeugt, die, wie die Analysen Laskowsky's beweisen, reich an N sind und bis zu $3{,}64$ und $3{,}63$ pCt. N enthalten; da nun Weizen von ca. $2{,}00$ pCt. N und weniger, häufig glasig oder übergehend sind, so können N-Gehalt und glasige oder mehlige Beschaffenheit des Korns in keiner Beziehung zu einander stehen*).

Verhältniss von Phosphorsäure und Stickstoff in N-reichen Weizen.

Nach den Untersuchungen von W. Mayer**) ist das Verhältniss von Phosphorsäure (= 1) zum Stickstoff in den von ihm untersuchten Weizen, deren N-gehalt im trocknen Zustande schwankte von $1{,}93 - 2{,}32$ pCt., im Durchschnitt wie 1 : 2, bei Schwankungen von 1 : $1{,}83$ bis 1 : $2{,}19$. Da bisher nicht ermittelt war, ob dies Verhältniss auch bei sehr N-reichen Weizen bestehen bleibt, so hat Hr. W. Dittmar in einer Anzahl der von mir untersuchten Weizen dieser Art den Gehalt an Phosphorsäure bestimmt nach den von Mayer bereits angewendeten Methoden. Die Resultate der Bestimmungen und die früher bereits angegebenen Gehalte an N sind, für getrocknete Samen, folgende:

Nr. des Weizens (s. die Tabelle, p. 12 etc.)	Phosphorsäure in 100 Th.	Stickstoff	Verhältniss von Phosphorsäure = 1 : Stickstoff
5	$1{,}23$	$3{,}20$	1 : $2{,}60$
7	$1{,}52$	$3{,}63$	1 : $2{,}38$
8	$1{,}18$	$3{,}25$	1 : $2{,}75$
9	$1{,}27$	$3{,}17$	1 : $2{,}49$
10	$1{,}30$	$3{,}44$	1 : $2{,}64$
13	$1{,}22$	$3{,}11$	1 : $2{,}54$
15	$1{,}16$	$3{,}11$	1 : $2{,}68$
		Im Mittel	1 : $2{,}58$

Es ist demnach die Menge des Stickstoffs im Verhältniss zur Phosphorsäure erheblich grösser, als in den N-ärmeren Weizen; die N-reichen Weizen enthalten

*) Beispiele von stickstoffreichen weichen, und N-armen harten oder glasigen Weizen sind in den Tabellen von v. Bibra (Die Getreidearten etc. p. 246—253) zahlreich aufzufinden; es genügt, einige hiervon anzuführen:

	Gehalt an N im getrockneten Samen:							
Mehlige W.	$2{,}46$;	$2{,}23$;	$2{,}24$;	$2{,}58$;	$2{,}43$;	$2{,}37$;	$2{,}34$;	$3{,}86$ pCt.
Glasige W.	$2{,}04$;	$1{,}74$;	$1{,}55$;	$2{,}10$;	$1{,}92$;	$1{,}77$;	$1{,}60$;	$1{,}59$ pCt.

**) Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 101, p. 129—164.

im Mittel auf 1 Th. Säure $2_{,58}$ Th. N, die N-ärmeren auf 1 Th. Säure 2 Th. N. — Man darf nun wohl unbedenklich annehmen, dass durch dieselben Momente, welche bei der Bildung N-reicher Weizen auf eine verminderte Stärkebildung hinwirken, auch der Uebergang phosphorsaurer Salze aus der Pflanze in den Samen mehr oder weniger gehemmt wird; es wird aber auch die Schlussfolgerung nahe gelegt, dass die Bildung der Proteinstoffe von einem genau bestimmten Verhältniss der Phosphorsäure oder phosphorsaurer Salze zu denselben nicht unbedingt abhängig ist.

Mit Laskowsky zu schliessen, dass bei der Produktion N-reicher Weizen der Boden weit mehr an Phosphorsäure erschöpft werden müsse, als bei der Erzeugung N-armer, würde nach den obigen Thatsachen unzulässig sein.

V. Zusammensetzung der Aschen harter und weicher Weizen.

Die Wahrnehmung, dass sich bei den meisten harten Weizen der Kleber leicht und bequem auswaschen lässt, nicht aber bei sehr vielen weichen Weizen, konnte auch in einem wesentlich verschiedenen Gehalt und in verschiedener Zusammensetzung ihrer Aschen begründet sein; es schien denkbar, dass durch eine sehr beträchtliche Abweichung in dem Verhältniss der Aschenbestandtheile zu einander oder in der Aschenmenge eine grössere oder geringere Auflöslichkeit einzelner Proteinstoffe des Klebers herbeigeführt oder befördert werde.

Hr. Dr. Pott führte, um hierüber ins Klare zu kommen, eine Reihe von Analysen der Aschen weicher und harter Weizen und von Mehl derselben aus, die ich hier noch mittheilen will, da sich allerdings einige Unterschiede für beide Weizenarten daraus ergeben haben, die dafür zu sprechen scheinen, dass die Salze der Samen bei der Auswaschung des Klebers eine freilich nicht bedeutende Rolle spielen können.

Die Aschen wurden aus den mit Sorgfalt gewaschenen Samen unter Zusatz von Baryt in der Platinschale bereitet, die analytischen Resultate auf Rein-Asche, wobei auch die Schwefelsäure ganz in Abzug gebracht ist, berechnet. Die Menge der Asche in den Samen oder im Mehl bestimmte Hr. Dr. Pott in gewöhnlicher Weise durch vorsichtiges Verbrennen im Platintiegel; es wurden hierbei stets völlig kohlefreie Aschenrückstände erhalten.

A. Harte Weizen:

	Nr. 16. der Tabelle p. 12—13.	17.	18.	Mittel
a. Gehalt an Asche in 100 Th. getr. Samen	2,29	2,03	2,21	2,18
b. Asche, enthielt in 100 Th.				
Phosphorsäure	51,62	53,11	50,64	
Kali	34,43	30,65	33,94	
Magnesia	10,36	12,73	11,90	
Kalkerde	2,31	2,32	1,82	
Natron	0,14	0,13	0,65	
Chlor	0,63	0,47	0,16	
Kieselerde	0,16	0,16	0,16	
Eisenoxyd	0,35	0,43	0,73	
	100,00	100,00	100,00	

B. Weiche Weizen; Nr. 23. Gemisch von ⊙ + ○ + ○⊙.

	Nr. 23.	28.	29.	30.	31.	Mittel v. 28—31.
a. Asche in 100 Th. getr. Samen	2,09	1,80	2,11	1,94	1,93 pCt.	1,94
b. Die Asche enthielt in 100 Th.						
Phosphorsäure	47,39	45,16	48,39	45,75	53,73	
Kali	37,26	35,69	35,18	41,05	31,64	
Magnesia	11,23	13,25	12,93	9,61	11,12	
Kalkerde	2,15	2,72	2,83	1,16	2,30	
Natron	0,12	0,73	0,75	1,09	0,12	
Chlor	0,90	1,02	0,11	0,54	0,34	
Kieselerde	0,33	0,90	0,29	0,32	0,17	
Eisenoxyd	0,62	0,53	0,75	0,48	0,56	
	100,00	100,00	101,23	100,00	100,00	

C. Mehl; von

	Hart Nr. 19.	Weich 31.
a. Gehalt an Asche	1,23	0,97
b. Asche enthielt in 100 Th.		
Phosphorsäure	51,02	50,97
Kali	29,58	31,64
Magnesia	11,48	10,98
Kalkerde	4,77	4,51
Natron	0,19	0,10
Chlor	0,20	0,52
Kieselerde	0,87	1,25
Eisenoxyd	1,39	0,80
	99,50	100,77

Die ganzen Körner der glasigen Weizen enthalten somit, wie auch das Mehl derselben eine grössere Menge Asche, als die der weichen Weizen; nach den mitgetheilten Bestimmungen ist die Aschenmenge im

Korn von		Mehl von	
hart,	weich.	hart,	weich.
2,18	1,94	1,23	0,97
Differenz 0,24 ±		0,26 ±	

Der Mindergehalt an Salzen im Mehl vom weichen Weizen erscheint bedeutend genug, um annehmen zu können, dass derselbe von einigem Einfluss sei auf den geringeren Zusammenhang des Klebers in diesen Weizen; dem entsprechend muss, durch Zusatz von geringen Mengen löslicher Salze zum Mehl beim Einteigen mit Wasser der Zusammenhang der Klebertheilchen zum Theil wiederhergestellt werden können, und die schon früher besprochene Wirkung der Gipslösung und des harten Wassers beim Auswaschen des Klebers (p. 5 und 35), so wie die bekannte günstige Wirkung des Kochsalzes auf die Eigenschaften des Mehlteiges und der daraus bereiteten Gebäcke, wenn es beim Einteigen in geringer Menge zugesetzt wird, scheinen dies nur zu bestätigen.

In Bezug auf die Menge der einzelnen Bestandtheile in den Aschen finden sich nur bei den ganzen Körnern einige Verschiedenheiten, die der Beachtung werth erscheinen: der Gehalt an Phosphorsäure ist in den weichen Weizen meist nicht unerheblich geringer (mit Ausnahme des Weizens Nr. 31), als in den harten, dagegen der Gehalt an Kali ein wenig höher:

	Phosphorsäure	Kali
hart (im Mittel)	51,79	33,01
weich (Mittel d. Weizen 28, 29 u. 30)	46,43	37,31

Für 100 Th. der trocknen Samen berechnen sich hieraus, legt man die Mittel der gefundenen Aschenmengen zu Grunde:

hart	1,129 pCt.	0,719 pCt.
weich	0,900 „	0,724 „

Bei der Asche des Mehls verschwinden diese Unterschiede fast ganz; berechnet man aber für Mehl die Gehalte an Kali und Phosphorsäure, so sind die Verhältnisse bei beiden Weizen und beiden Bestandtheilen wie in den Körnern.

hart	0,627 pCt.	0,364 pCt.
weich	0,494 „	0,307 „

Durch den geringern Gehalt des Mehls weicher Weizen an Phosphorsäure wird natürlich auch die Nährfähigkeit desselben vermindert; es möchte daher gerade bei diesem Mehl, das wegen der weiten Verbreitung der weichen Weizen in Deutschland, sehr häufig vorkommt, nützlich sein, von den von Liebig und Horsford empfohlenen Zusätzen an Salzen Gebrauch zu machen und seinen Nährwerth dadurch zu steigern.

VI. Cholesterin im Weizen.

Meinen Mittheilungen über das Vorkommen von Cholesterin, das, seitdem es von Beneke zuerst in verschiedenen Hülsenfrüchten nachgewiesen wurde*), in Samen und Pflanzen vielfach aufgefunden worden ist, im Weizen (Erdmann und Werther, Journal f. prakt. Chemie 88, p. 145—146) entnehme ich nur Folgendes:

Wenn aus den verschiedenen alkoholischen und ätherischen Lösungen, die bei der Rohdarstellung der Kleberproteinstoffe erhalten werden, die Fette im reinen Zustande dargestellt worden sind, so scheidet sich nach kurzer Zeit schon eine Substanz in glänzender krystallinischen Blättchen, gemengt mit wenig festem Fett, daraus ab, die durch Filtration von dem gelben Oel getrennt werden können. Wird der Filterinhalt nun wieder vollständig in Aether gelöst und der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers mit Kali gekocht, die hierbei nicht verseifte feste Masse abfiltrirt und darnach wieder in Aether gelöst, so krystalliren allmälig schöne grosse perlmutterglänzende Blättchen, welche nach allen damit ausgeführten Reactionen nichts anderes als Cholesterin sind.

Sie geben mit einem Gemisch aus 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung vorsichtig erhitzt eine violett oder blau gefärbte Masse, mit Salpetersäure vorsichtig eingetrocknet färbt Ammoniak den Rückstand hochroth u. s. w.

Nach der Ausbeute zu schliessen, die man bei Verarbeitung grösserer Mengen Weizenkleber erhält, kann die Menge des Cholesterins im Weizen nur sehr gering sein. Beim Auflösen des Klebers in Kaliwasser und Decantiren der Stärke und Kleie aus

*) Annalen d. Chemie u. Pharm., Bd. 122, 249.

der Lösung scheidet es sich grösstentheils mit diesen ab und wird dann aus der Stärke durch Behandlung mit Aether gewonnen. —

Die Menge der festen Fette, welche sich aus dem gelben Oel, das der Kleber ergiebt, abscheidet, ist äusserst gering.

VII. Zersetzungsproducte des Klebers und der Kleberproteinstoffe beim Kochen mit Schwefelsäure*).

Es entstehen hierbei ausser Tyrosin, Leucin namentlich grössere Mengen von Glutaminsäure, wenig Asparaginsäure, und eine bedeutende Menge stickstoffreicher unkrystallisirbarer Substanzen, welche etwas Leucinimid enthalten. Da ich die einzelnen Kleberproteinstoffe stets nur in kleiner Quantität rein dargestellt habe, so sind quantitative Bestimmungen der Glutaminsäure und Asparaginsäure nur mit Mucedin und Gluten-Casein, übrigens nur mit Gemischen ausgeführt worden. Diese ergaben für

	Glutamin-	Asparaginsäure
Gluten-Casein	5,3 pCt.	0,33 pCt.
Gemisch von Gliadin, Mucedin u. Fibrin	8,8 „	1,10 „
Mucedin	25,0 „	nicht bestimmt.

Der Roggen.

1. Proteinstoffe des Roggens.

Untersuchungen über diese Bestandtheile des Roggens wurden von Einhof, Heldt, Scherer und Bence Jones ausgeführt. Die Arbeiten von Einhof und Heldt beziehen sich auf den angeblich in dieser Samenart enthaltenen Pflanzenleim; Scherer stellte Pflanzenfibrin daraus dar, Bence Jones Albumin, beide theilen die von ihnen gefundene Zusammensetzung der dargestellten Körper mit.

Aus neuerer Zeit stammen die Mittheilungen von v. Bibra, welcher alle Bestandtheile, die im Weizenkleber von ihm aufgefunden wurden, auch im Roggen gefunden haben will, aber wie ich nachher zeigen werde, ebenso wie die früheren Forscher nur unreine Präparate unter den Händen gehabt hat.

*) S. den später folgenden Abschnitt: Zersetzungsprodukte der pflanzlichen Eiweisskörper.

Pflanzenleim ist nicht darin enthalten. Von der Substanz, die er als Pflanzenleim ansah, sind nur Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ausgeführt worden, die die Zahlen $15{,}_{73}$; $15{,}_{52}$ und $15{,}_{50}$ für N und $0{,}_{973}$; $0{,}_{950}$ für S ergaben. Analysen des Caseins wurden, wie es scheint, nicht gemacht, wenigstens nicht mitgetheilt; die in Weingeist und Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanz soll, so wird angenommen, dem Fibrin des Weizens entsprechen, obwohl ihr verschiedene Eigenschaften des Gluten-Fibrins abgeben. Als dem Albumin und Pflanzenleim des Roggens eigenthümlich hebt v. Bibra hervor, dass sie wie fast alle andern daraus dargestellten Stoffe etwas dunkler als jene des Weizens sind, was von dem Farbstoff der äussern Schale des Korns herrührt; ich beobachtete dasselbe an den von mir erhaltenen Substanzen.

Die Darstellung von Proteinstoffen aus Roggen bietet erhebliche Schwierigkeiten. Da man weder von feinem Schrot, noch von Mehl ähnlich wie bei Weizen Kleber gewinnen kann, so sind sie aus dem Gemisch mit einer beträchtlichen Masse andrer Substanzen abzuscheiden und nicht leicht in reinem Zustande und in etwas grösserer Quantität zu erlangen. Besonders erschwerend wirkt hierbei ein in Weingeist lösliches Gummi, das allmälig zwar unlöslich und durch starken Weingeist gefällt wird, aber kaum vollständig getrennt werden kann. Stark braun gefärbte stickstoffhaltige Materien ferner hängen den Proteinkörpern hartnäckig an. Da kalter Weingeist nur wenig löst, so muss ausgekocht werden; ohne Zweifel aber wird bei der Siedehitze des Weingeistes ein Theil der löslichen Substanz, ähnlich wie beim Kleber, in die unlösliche Modification übergeführt. In kalihaltigem Wasser lösen sich wohl namhafte Quantitäten auf, und ist aus dieser Lösung das nachstehend beschriebene Gluten-Casein erhalten worden, da aber die Masse der Flüssigkeit und demzufolge die Verdünnung sehr gross ist, so wird nur ein verhältnissmässig geringer Theil des Gelösten durch Zusatz von Säure gefällt, ein grösserer Theil bleibt gelöst; Concentration durch Eindampfen im Wasserbade kann aber wegen der hierbei eintretenden Veränderung der gelösten Substanzen nicht angewandt werden, selbst wenn man mit Essigsäure schwach übersättigt hat.

Nach zahlreichen mit mehr oder weniger Erfolg gekrönten Versuchen bin ich bei den folgenden Behandlungsweisen stehen geblieben, bei deren Anwendung es gelang 2 Stoffe darzustellen,

deren einer am meisten mit dem Mucedin des Weizens übereinkommt, der andere aber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Gluten-Caseins besitzt. Pflanzenleim und Gluten-Fibrin aufzufinden, ist mir nicht gelungen, so dass ich wenigstens das Vorkommen des ersteren im Roggen sehr bezweifeln muss.

A. Die in Weingeist lösliche Proteinsubstanz:

Das Mucedin.

Zur Darstellung der in Weingeist löslichen Proteinstoffe habe ich viele Versuche ausgeführt. Die Ausbeute war in allen Fällen gering, und es führt dieses Resultat ganz von selbst zu dem Schluss, dass der Gehalt an solchen Stoffen überhaupt sehr gering ist im Vergleich zu den Mengen, welche der Weizen enthält.

Die am meisten befriedigenden Resultate erhielt ich bei folgendem Verfahren.

Feines Roggenschrot wurde in einer Zinnblase fünfmal nach einander immer mit dem gleichen Gewicht Weingeist von $0{,}_{857}$ sp. G. (82 pCt. Tr.) ausgekocht und jedesmal kochend heiss durch einen Spitzbeutel filtrirt. Es ergab sich so eine von gelöstem Fett und Farbstoff braunroth gefärbte Lösung, die nach dem Erkalten einen schleimig-flockigen Niederschlag, die durchs Filter gegangenen kleinen Mengen Stärke und Schrottheilchen enthaltend absetzte. Fällung 1.

Eine 2. Fällung entstand, als die vom 1. Niederschlage abgegossene Lösung durch Destillation bis etwa auf $^1/_8$ ihres anfänglichen Volumens concentrirt und darnach stark erkaltet wurde; die abgeschiedene Substanz enthielt eine beträchtliche Menge bräunliches Fett.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung gab, nachdem aller Weingeist durch Destillation entfernt war, noch eine geringe Abscheidung an Proteinsubstanz, die aber mit grösseren Mengen einer tief braunroth gefärbten Materie, — vermuthlich der Farbstoff der Schale des Korns, — und eines gummiähnlichen Körpers gemischt war.

Nur die Niederschläge 1 und 2 zeigten sich geeignet, den Proteinkörper ohne allzugrosse Mühe in möglichst reinem Zustande und von constanter Zusammensetzung darzustellen. Zu dem Zweck wurden sie jeder für sich zunächst mit absolutem Alkohol ent-

wässert, wobei sie zu festen Massen erstarren, darnach mit Aether völlig von Fetten befreit und zuletzt wieder, um den zurückgebliebenen Aether wegzuwaschen, mit Alkohol behandelt.

Den Niederschlag 1 löste ich nun in 80 procentigem kochenden Weingeist, wobei ein namhafter Theil gallertartig aufgequollen, — es ist dies wesentlich Gluten-Casein — zurückblieb und filtrirte die Lösung mit der Vorsicht, dass von den trübenden und unlöslichen Materien möglichst wenig auf das Filter gebracht wurde, völlig klar; den decantirten Rückstand kochte ich wiederholt mit Spiritus aus, so lange sich noch merkliche Mengen lösten und die Lösung filtrirbar war. Die vereinigten bräunlichgelben Flüssigkeiten schieden durch Erkaltung den grössten Theil des Gelösten als schleimig-flockige Substanz von hellgrauer Farbe wieder ab; gemischt mit dem in der Flüssigkeit noch enthaltenen und nach gegenügender Concentration gefällten geringen Antheil wurde sie mit Alkohol wieder entwässert, dann in der Leere über Schwefelsäure vollständig getrocknet und hierauf in sehr verdünnter Essigsäure gelöst. Diese etwas bräunlichgelbe klare Lösung wurde nun mit Kali fractionirt gefällt, so dass alles noch vorhandene Gummi in den zuerst erzeugten Niederschlag überging und die hiervon verbliebene klare Flüssigkeit, nachdem sie völlig neutralisirt war, eine gelbliche, zähschleimige, seiden-glänzende, etwas fadenziehende Masse ausschied. Letztere konnte in mehrere, nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedene Körper nicht weiter zerlegt werden, sondern erwies sich als ganz homogen; mit Alkohol gewaschen und entwässert, dann über Schwefelsäure in der Leere getrocknet ist sie ziemlich fest, spröde und von gelblichgrauer Farbe.

In gleicher Weise behandelte ich die aus dem 2. Niederschlage erhaltene Substanz; sie löste sich mit Hinterlassung von weisslichen Flocken in siedendem Spiritus von 85 pCt. Tr. bräunlichgelb auf, schied sich aber nach dem Erkalten fast vollständig wieder ab. Durch fractionirte Füllung der essigsauren Lösung, — bereitet aus in der Leere getrockneter Substanz, — mittelst Kali, entstand ein fast reiner, mit dem vorigen völlig übereinstimmender Körper.

Die sehr gemischte Substanz der 3. Fällung wurde nach verausgegangener Behandlung mit Alkohol und Aether, getrocknet, in Essigsäure gelöst und mit Kali ebenfalls fractionirt gefällt; die

färbenden Materien, so wie Gummi und Dextrin gingen fast vollständig in den 1. Niederschlag über, wogegen der nach diesem erzeugte Niederschlag ziemlich reine Substanz enthielt. Bei mehrfacher Wiederholung desselben Verfahrens mit diesen zuletzt gefällten Substanzen ergab sich, freilich unter beträchtlichem Verlust, ein sehr reines Mucedin. Durch Behandlung mit Weingeist von verschiedener Stärke gelang es nicht, eine irgendwie befriedigende Scheidung der unreinen Präparate herbeiführen und einen reinen Proteinkörper darzustellen.

Zur Beurtheilung der Reinheit der dargestellten Präparate, sofern es eine Beimischung von Gummi, Dextrin oder eines andern Kohlenhydrats betrifft, benutzte ich insbesondre 1) das Verhalten gegen Schwefelsäure, die mit dem etwa gleichen Volumen Wasser verdünnt ist und 2) die Kupferreaction. In der Schwefelsäure lösen sie sich, damit gekocht, sofern sie frei sind von Kohlenhydraten und Gluten-Casein, sehr rasch mit blassrother oder schwach rosarother Farbe völlig klar auf, mit Kohlenhydraten gemischt dagegen mehr oder weniger dunkelbraun und unter Bildung schwarzer Flocken, die sich nach Verdünnung mit Wasser langsam zu Boden setzen. Bei Ausführung der Kupferreaction zeigt sich statt der violettrothen oder blauvioletten eine vorwaltend blaue Färbung, wenn der Gehalt der Substanzen an Dextrin noch erheblich ist; bei Gegenwart von Gummi entsteht ein blauer flockiger Niederschlag und eine violette Lösung.

Die nach dem angegebenen Verfahren aus den verschiedenen Niederschlägen erhaltenen Proteinsubstanzen zeigten keine irgendwie beachtenswerthen Verschiedenheiten in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften. Mit absolutem Alkohol entwässert und getrocknet sind sie sämmtlich fest, spröde und von gelblichgrauer Farbe, im wasserhaltigem Zustande getrocknet bilden sie braunröthliche durchscheinende leimartige Massen. Ihre Zusammensetzung fand ich wie folgt:

a. Substanz aus der 1. Fällung.
b. „ „ „ 2. und 3. Fällung.
c. „ von einer andern Darstellung.

	a.		b.	c.	Mittel
C . .	53,67	53,50	53,67	—	53,61
H . .	6,73	6,70	6,95	—	6,79
N . .	16,78	—	16,91	16,84	16,84
O . .	—	—	—	—	22,26
S . .	0,50	—	—	—	0,50

Weder aus den zuerst erhaltenen Niederschlägen, noch auch aus den möglichst reinen Präparaten gelang es, mehrere in Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich verschiedene Stoffe zu gewinnen; vielmehr zeigten alle bei Behandlung mit Weingeist von verschiedener Stärke und bei fractionirter Fällung aus essigsaurer Lösung, mit Ausnahme der jedesmaligen ersten Niederschläge, die wenigstens anfänglich sehr unrein und nicht weiter zu benutzen waren, dargestellten Proteinkörper eine so grosse Aehnlichkeit und eine so nahe übereinstimmende Zusammensetzung, dass ich sie für homogen und unzerlegbar in mehrere Proteinstoffe halten musste. Da ich namentlich die Anwesenheit von Pflanzenleim vermuthete, so habe ich viele Versuche zur Nachweisung desselben angestellt; doch blieb der Stickstoffgehalt fast unverändert und nur im Kohlenstoffgehalt beobachtete ich, je nach der Reinheit der Präparate, Schwankungen von $52,_{97} - 53,_{67}$ pCt.

Zur Erläuterung des zur Reindarstellung der Substanz angewendeten Verfahrens führe ich specieller die folgenden analytischen Resultate an. Die 1. Fällung aus der alkoholischen Lösung enthielt nach Abscheidung des Fettes und nachdem sie in Weingeist wieder gelöst und gefällt war, $15,_{5}$ pCt. Stickstoff; die 2. Fällung $13,_{73}$ pCt.; die 3. Fällung $16,_{03}$ pCt. Stickstoff. Die 2. Fällung gab bei partieller Fällung seiner essigsauren Lösung als erstes Produkt ein Gemisch mit $14,_{2}$ pCt., als zweites Mucedin mit $16,_{78}$ pCt. Stickstoff.

Die tief braunroth gefärbte Materie in den ersten Niederschlägen aus den essigsauren Lösungen der Rohsubstanzen suchte ich zwar zu isoliren, indem ich dasselbe Verfahren der partiellen Fällung auf die saure Lösung dieser Niederschläge anwandte, aber, wie ich glaube, ohne besondern Erfolg; sie löst sich in 60procentigem Weingeist vollständig mit tief braunrother Farbe, in Essigsäure nicht völlig klar mit schmutzig dunkelgrüner Farbe im auffallenden, und röthlichbrauner im durchfallenden Licht. Sie enthält Stickstoff; ich fand in 2 Analysen $8,_{3}$ und $9,_{7}$ pCt. und musste darnach annehmen, dass sie noch andre Stoffe enthalte. Uebrigens ist sie nicht ganz vollständig von dem Mucedin zu trennen, wie oft man dasselbe auch auflösen und fällen mag.

Eigenschaften und Reactionen des Mucedins.

Die Substanz besitzt zwar alle Eigenschaften des Mucedins aus Weizen, so dass kaum etwas Besonderes und Eigenthümliches hervorgehoben werden kann; doch verdienen die folgenden noch besonderer Erwähnung.

In heissem Wasser lösen sich beträchtliche Mengen davon auf. Das Ungelöste vertheilt sich darin, ohne Klümpchen zu bilden, so gleichmässig, dass die Lösung milchig trübe erscheint, setzt sich aber beim Erkalten bald wieder ab, ohne wesentliche Aenderung seiner Löslichkeitsverhältnisse, wenn nur kurze Zeit gekocht wurde; verdünnte Essigsäure löst dann z. B. noch fast völlig klar, Alkalien fällen aber die Substanz von andrer als der ursprünglichen Consistenz; die Fällung ist zäher und zusammenballend. Anhaltendes Kochen bewirkt theilweise, zuletzt völlige Umwandlung in eine unlösliche Modification. Die heiss filtrirte wässrige Lösung, in welcher weder saure, noch alkalische Reaction nachgewiesen werden konnte, trübt sich beim Erkalten unter allmäliger Abscheidung zäher Flöckchen, während ein Rest gelöst bleibt.

Die Löslichkeit in Weingeist ist bei geringem Alkoholgehalt des letztern gering, sie nimmt mit diesem aber beträchtlich zu und ist am grössten bei einer Stärke des Weingeistes von 60 bis 65 pCt. Tr. ($0{,}91 - 0{,}90$ sp. G.), in welchem sich das Mucedin sehr leicht löst, nimmt darnach aber wieder rasch ab, so dass eine etwas concentrirte Lösung in 60 procent. Weingeist sowohl durch Zusatz von Wasser, als auch durch Alkohol gefällt wird. Die aus heisser weingeistiger Lösung ausgeschiedene Substanz ist in Consistenz, Durchsichtigkeit und Farbe je nach der Stärke des Weingeistes, in dem gelöst war, etwas verschieden, bildet meist eine röthlichgelbe, durchscheinende und lose zusammenhängende, gallertähnliche Masse, die bisweilen deutlich flockig erscheint. Mit Alkohol übergossen und der entwässernden Wirkung desselben einige Zeit ausgesetzt, erstarrt diese gallertähnliche oder schleimige Substanz zu einer gelblichgrauen undurchsichtigen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure ziemlich harten und spröden Masse.

Weingeistige Lösung, über Schwefelsäure langsam bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, giebt einen bräunlich rothgelben, durchsichtigen Rückstand, der dem in gleicher Weise getrockneten Pflanzenleim und Mucedin des Weizens ähnlich ist.

Die Löslichkeitsverhältnisse für concentrirte oder verdünnte organische und mineralische Säuren, ferner für Alkalien sind wie die des Mucedins aus Weizen. Sehr stark verdünnte Lösungen in Alkalien oder Säuren geben mit den entsprechenden Mitteln neutralisirt, keine Niederschläge, wohl aber bei Zusatz verschiedner Metallsalze.

Salpetersäure von $1,_2$ sp. G. löst in der Hitze unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen zu einer klaren, nach dem Erkalten unter Ausscheidung weisslicher Flocken sich trübenden Flüssigkeit. Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, giebt beim Kochen eine völlig klare, röthliche Lösung, die erkaltet auch durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wird.

Verschiedenheit von dem Gluten-Fibrin.

Die angegebenen Reactionen der Substanz lassen keinen Zweifel, dass sie mit dem Mucedin aus Weizenkleber nahezu identisch ist. Ihrer Zusammensetzung nach könnte sie ebensowohl für Gluten-Fibrin, das ja nur wenig verschieden davon ist, angesehen werden; doch das Verhalten zu Wasser und zu starkem Weingeist, der Mangel von Hautbildung beim Erkalten concentrirter weingeistiger Lösungen und Verdampfen solcher in Essigsäure stimmen nicht mit dem Verhalten des Gluten-Fibrins überein. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die aus der weingeistigen Abkochung des Roggens zuerst gefällte Substanz (1. Fällung) von den später erhaltenen Produkten insofern eine Verschiedenheit zeigte, als sie im frischen, wie auch im getrockneten Zustande etwas zäher und fester war und ihre weingeistige Lösung während der Verdampfung bei einer gewissen Concentration Häutchen auf der Oberfläche absonderte. Versuche, einen Gehalt an Fibrin nachzuweisen und dasselbe abzuscheiden blieben aber erfolglos, obwohl ich annehmen musste, dass geringe Mengen davon vorhanden waren. Da nun die Menge der gelösten Proteinsubstanz, welche wesentlich aus Mucedin bestand, überhaupt gering war, so muss angenommen werden, dass der Gehalt des Roggens an Fibrin sehr unbedeutend ist und dasselbe beim Auskochen mit Spiritus grösstentheils in die unlösliche Modification übergeht.

Aeltere Untersuchungen über die in Weingeist löslichen Proteinsubstanzen.

Vergleicht man die Resultate meiner Untersuchungen mit denen, die Heldt, Scherer und von Bibra erhalten haben, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass Heldt und v. Bibra Substanzen als Pflanzenleim bezeichneten, die zum Theil noch sehr unrein und Gemenge von Mucedin mit Gummi, Fett und Farbstoff u. s. w. waren. Heldt z. B. fand die Zusammensetzung des in Weingeist löslichen:

C . .	56,38	56,15
H . .	7,87	8,06
N . .	15,83	15,83
O+S	19,92	19,96

den Gehalt an C und H hiernach so hoch, dass er nur durch einen namhaften Gehalt an Fett erklärt werden kann. Hiermit stimmen die weiteren Angaben über das Verhalten des analysirten Körpers vollkommen überein. v. Bibra theilt nur die schon erwähnten Stickstoffbestimmungen mit und nimmt, ohne diese Angabe weiter zu begründen, vollkommene Uebereinstimmung mit Pflanzenleim des Weizens an, die indessen in Wirklichkeit nicht existirt.

Scherer stellte Pflanzen-Fibrin aus Roggen dar, indem er feines Mehl mit sehr verdünnter Schwefelsäure kochte, um das Stärkemehl in Dextrin zu verwandeln. Die gekochte Masse wurde filtrirt, der auf dem Filter bleibende Rückstand nach sorgfältigem Waschen in ganz schwacher Kalilauge gelöst, abermals filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Diese gefällten Flocken wurden mit Alkohol und Aether ausgekocht, dann getrocknet und hatten nach der Analyse die Zusammensetzung:

C . .	54,617
H . .	7,491
N . .	15,809
O . .	22,083

Ich halte dies Verfahren nicht für geeignet, solche Körper unverändert und rein darzustellen, das von Scherer dargestellte und analysirte Pflanzen-Fibrin daher für ein Zersetzungsprodukt.

B. Gluten-Casein.

Bei Behandlung von feinem Roggenschrot mit viel Wasser das im Liter 2 Grm. Kalihydrat enthielt, wurde nach etwa 3tägiger Einwirkung bei der Temperatur von 1 — 2° C. eine bräunlichgelbe

völlig klare Lösung erhalten und mit dem Heber abgezogen, aus welcher Essigsäure, bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, eine Substanz in grauweissen schleimigen Flocken fällte. Nachdem sie sich zusammengesetzt hatte und die Mutterlauge mit dem Heber hinweggenommen war, wurde, ohne vorher zu filtriren, starker Weingeist hinzugesetzt und mit mehrmals erneuerten Portionen Spiritus durch Decantiren ausgewaschen, zuletzt, wenn die Substanz dichter geworden und leicht filtrirbar war, filtrirt, mit Alkohol gewaschen, mit Aether von Fetten befreit und wieder mit Alkohol gewaschen über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Einwirkung des Spiritus, welche in gewöhnlicher Zimmertemperatur erfolgte, verlor die Substanz ihre schleimige Beschaffenheit und bildete voluminöse, lose zusammenhängende Flöckchen, die sich leicht abfiltriren liessen; auf einem feinen Leinenfilter gesammelt, liess sie sich gut auspressen und wurde dadurch dichter.

Sie bildet, in der Leere über Schwefelsäure getrocknet, eine lose zusammenhängende Masse von gelblichgrauer Farbe und erdigem Bruch; vor dem Trocknen ausgepresst, ist sie bröcklich und sieht schmutziggrau oder bläulichgrau aus, in Folge wohl der wenn auch kurz andauernden Berührung mit feuchter Luft.

Die Zusammensetzung des als Gluten-Casein bezeichneten Körpers habe ich früher nach dem Mittel der ausgeführten Analysen gefunden:

C . .	51,23
H . .	6,70
N . .	15,96
S . .	1,04
O . .	25,07

wobei ein Gehalt an Asche, wie er sich nach der Wägung des bei der Verbrennung im Platinschiffchen verbliebenen Rückstandes ergab, von $0,_{702}$ pCt. der getrockneten Substanz zu Grunde gelegt ist.

Wie das Gluten-Casein des Weizens, sah ich mich veranlasst, auch dieses Casein nochmals zu analysiren, da ich vermuthen musste, dass der Gehalt an Asche zufolge der früher angewandten Bestimmungsmethode zu niedrig gefunden worden sei und damit auch der Gehalt an C; diese Vermuthung hat sich bestätigt. Die Menge der Asche fand ich bei Verbrennung der Substanz im Gemisch mit phosphorsaurem Kalk beträchtlich grösser und statt $0,_{702}$ pCt., wie früher, fand ich $2,_{00}$ pCt. ($0,_{2551}$ Grm. gaben $0,_{0051}$ Asche) und bei

einem andern Präparat, das früher noch nicht analysirt war, $1{,}_{69}$ pCt. ($0{,}_{3163}$ Grm. Substanz gaben $0{,}_{0054}$ Asche).

Werden die frühern Analysen nach diesen Aschenbestimmungen auf aschefreie Substanz berechnet, so ergiebt sich die Zusammensetzung, wie folgt:

	1.	2.	3.	Mittel
C . .	$51{,}_{88}$	$52{,}_{20}$	$51{,}_{95}$	$52{,}_{01}$
H . .	$7{,}_{02}$	$6{,}_{82}$	$6{,}_{60}$	$6{,}_{81}$
N . .	$16{,}_{23}$	—	—	$16{,}_{23}$
O . .	—	—	—	$23{,}_{89}$
S . .	$1{,}_{06}$	—	—	$1{,}_{06}$

Ich habe von diesem Präparat I, und von einem später dargestellten, das noch nicht untersucht war, II, einige neue Bestimmungen des Gehalts an C, H und N ausgeführt, aber den eben angeführten fast gleiche Resultate erhalten. Die Menge der Asche in I. war $2{,}_{00}$ pCt., in II. $1{,}_{69}$ pCt.; die Berechnung auf aschefreie Substanz ergiebt:

	I.		II.
	a.	b.	
C . .	$52{,}_{21}$	$52{,}_{03}$	$52{,}_{59}$
H . .	$6{,}_{82}$	$7{,}_{06}$	$7{,}_{26}$
N . .	$16{,}_{48}$	—	$16{,}_{45}$

Es ist darnach das Mittel sämmtlicher Analysen:

C . . $52{,}_{14}$ pCt.
H . . $6{,}_{93}$ „
N . . $16{,}_{38}$ „
S . . $1{,}_{06}$ „
O . . $23{,}_{49}$ „

Bei einem Vergleich mit der Zusammensetzung des Gluten-Caseins aus Weizen ergeben sich zwar noch Differenzen in Bezug auf C und N, doch sind diese durch einen geringern Grad von Reinheit, der nach der Darstellung erklärlich ist, veranlasst. Ich habe die Substanz nicht weiter gereinigt, nachdem durch die ausgeführten Untersuchungen ihr Charakter genügend festgestellt war.

Eigenschaften des Gluten-Caseins.

Getrocknet ist es völlig unveränderlich an der Luft, aber mit Wasser angefeuchtet färbt es sich bald dunkel und verwandelt sich zuletzt in eine dunkelbraune hornartige Masse*); Gluten-Casein des Weizens verhält sich ähnlich, färbt sich aber weit weniger dunkel.

*) Eine solche Dunkelfärbung ist schon von Einhof bei dem aus Roggen dargestellten Albumin beobachtet worden.

Es wird im frisch gefällten, wie auch im getrockneten Zustande weder von Wasser noch von Weingeist gelöst und quillt darin beim Erwärmen nur zu voluminösen Flocken auf; indessen enthalten die ersten Auszüge von Roggenmehl oder Schrot mit Spiritus eine geringere Menge davon, die sich aber beim Erkalten vollständig mit abscheidet als in Spiritus und verdünnten Säuren völlig unlösliche Substanz.

In Wasser, dem geringe Mengen Kali oder Natron (1 — 2 Grm. p. Liter) zugesetzt sind, löst es sich leicht, getrocknet nur langsam, völlig klar zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, — ebenso in ammoniakhaltigem Wasser, — und wird durch Säuren unverändert wieder in grauweissen schleimigen Flocken gefällt.

In sehr verdünnter Essigsäure erfolgt zuerst Aufquellung zu bräunlichen voluminösen Flocken, die sich dann schon in der Kälte zum Theil, in der Kochhitze aber fast vollständig zu einer bräunlichgelben trüben Flüssigkeit lösen, aus welcher Alkalien unveränderte Substanz fällen; Ferrocyankalium und verschiedene Metallsalze fällen ebenfalls. Theilweise Lösung in verdünnter Essigsäure erfolgt auch dann noch, wenn die Substanz kurze Zeit mit Wasser gekocht wurde; es ist dann nur ein grösserer Theil unlöslich und die Niederschläge mit Kali oder Ammoniak sind käsig-flockig, so dass angenommen werden kann, es werde durch Kochen der Cohäsionszustand geändert. Bei längerem Kochen mit Wasser (und sehr wässrigem Weingeist) geht diese Löslichkeit in Säuren und auch Alkalien vollständig verloren. Essigsäurehaltiger Weingeist löst geringe Mengen Substanz auf.

Bezüglich des Verhaltens zu Salpetersäure von $1{,}_2$ sp. G. und Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, zeigt sich gegen Gluten-Casein des Weizens kein Unterschied. In concentrirter Salzsäure quillt das Casein zunächst zu schleimigen schwarzbraunen Flocken auf, löst sich dann aber klar mit brauner Farbe und einem Stich ins Violette; Wasser fällt daraus schmutzig blaugraue Flocken.

Aus den Lösungen in alkalihaltigem Wasser und verdünnter Essigsäure werden beim Zusatz von Metallsalzlösungen Verbindungen mit Metalloxyden in voluminösen schleimigen Flocken gefällt; Salmiaklösung und ein Gemisch von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak geben nicht in der

Kälte, dagegen beim Kochen weisse käsige Niederschläge, ebenso Lösungen von Kalksalzen. Nähere Untersuchungen über diese Verbindungen, namentlich die mit Kupferoxyd, habe ich noch nicht ausgeführt, da das Material hierzu nicht ausreichte. Ich will nur erwähnen, dass sich die Kupferverbindung genau so wie die des Gluten-Caseins aus Weizen verhält und mit schön blauvioletter Farbe in Kali löst.

Gehalt des Roggens an Casein.

Aus dem angewendeten Roggenschrot erhielt ich wenig über 1 pCt. an trocknem Gluten-Casein; der Gehalt daran ist ohne Zweifel aber weit grösser. Bei meinen Versuchen wurde das Rohmaterial niemals vollständig erschöpft und in den ausserordentlich verdünnten Lösungen blieb ein beträchtlicher Theil, da die Essigsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt wurde, gelöst. Diese in Lösung verbliebene Substanz lässt sich aber durch essigsaures Kupfer und entsprechenden Zusatz von Kali vollständig fällen; die Kupferverbindung ist in Wasser nur sehr wenig löslich.

C. Eiweiss (Albumin).

Die in Wasser löslichen Proteinstoffe.

Eiweiss wurde von Bence Jones in gewöhnlicher Weise, durch Erhitzen einer wäserigen Lösung von Roggenmehl bis zum Kochen, dargestellt, das erhaltene Gerinnsel mit Aether behandelt, bis dieser beim Verdunsten keinen Rückstand mehr liess. Er fand die Zusammensetzung:

C . .	$54{,}74$
H . .	$7{,}77$
N . .	$15{,}85$
O + S	$21{,}84$

C und H also verhältnissmässig so hoch, dass ich annehmen muss, das Produkt sei nicht hinlänglich rein gewesen.

v. Bibra, nach welchem der Gehalt des Mehls an Albumin $1{,}565 - 2{,}799$ pCt. beträgt, bestimmte nur den Gehalt an Stickstoff und fand darin $15{,}53$ und $15{,}42$ pCt., wonach ebenfalls anzunehmen ist, dass die analysirten Präparate noch ziemlich unrein waren.

Ich habe mit dem aus Roggen dargestellten Eiweiss specielle Untersuchungen nicht ausgeführt. Es ist aber Eiweiss nicht der einzige Proteinkörper, welchen Wasser aus Roggenmehl oder feinem

Schrot auflöst; wird die weingelbe Flüssigkeit, aus welcher Albumin durch Erhitzen bis zum Kochen gefällt ist, mit essigsaurem Kupfer und wenig Kali versetzt, so entsteht eine blauflockige Fällung, welche auf dem Filter gesammelt, sich in verdünnter Kali lauge mit blauvioletter Farbe auflöst, also wie eine Protein-Kupferverbindung verhält. Diese Substanz ist nichts anders, als Mucedin, das, wie früher angegeben wurde, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge gelöst wird.

Auch Gluten-Casein besitzt bei Gegenwart der Salze des Roggenkorns eine wenn auch sehr geringe Löslichkeit, es wird aber beim Erhitzen ähnlich wie Eiweiss mit diesem zusammen gefällt; demnach muss das durch Gerinnung beim Kochen erhaltene Eiweiss geringe Mengen Gluten-Casein enthalten.

2. In Weingeist lösliches Gummi des Roggens.

Dasselbe ist in allen wässrigen und den weingeistigen Lösungen enthalten, die man bei Behandlung von feinem Roggenschrot oder Mehl mit Weingeist bis zu etwa 50 pCt. Tr. ($0{,}_{93}$ sp. G.) in der Kälte oder Wärme erhält. Diese stets braungelb gefärbten Lösungen erscheinen bei einiger Concentration und in der Kälte dickflüssig oder schleimigflüssig, sind schwierig zu filtriren und fliessen auch ziemlich träg im Heber ab. Setzt man, nachdem sie durch Decantiren nach längerem Stehen vollständig klar geworden sind und die klare Flüssigkeit mit dem Heber abgehoben ist, viel starken Weingeist hinzu, so bildet sich ein langfadiges, voluminöses und farbloses Gerinnsel, das sich beim Umrühren theils um den Glasstab wickelt, theils unter völliger Klärung der Flüssigkeit rasch zu Boden setzt. Die Fällung wird, nachdem die klare Lösung abgegossen ist, einigemal durch Decantiren mit starkem Weingeist ausgewaschen, dann mit Alkohol entwässert, hiernach auf einem leinenen Filter gesammelt, stark ausgepresst, und über Schwefelsäure getrocknet; sie bildet dann eine farblose, voluminöse und amorphe Substanz.

Bei Prüfung derselben auf Stickstoff wurden sehr geringfügige Mengen Ammoniak erhalten, in Folge einer unerheblichen Beimischung von Proteinsubstanz. Die C und H Bestimmung ergab nach dem Trocknen bei 110 ° und unter Abzug eines Aschengehalts $3{,}_{73}$ pCt. die Zusammensetzung:

C . . 44,4 pCt.
H . . 6,23 „
O . . 49,37 „

welche sehr genau der Formel: $C_6 H_{10} O_5$ entspricht.

Das so getrocknete Gummi löst sich fein gepulvert langsam in Wasser, bildet aber selbst bei Anwendung grösserer Mengen Wasser, z. B. 1 Th. Substanz mit 25—30 Th. Wasser, eine nicht ganz klare, dickflüssige Lösung, die nur träge aus dem Glase fliesst und schwierig filtrirt. Wässriger Weingeist löst auch nach längerer Zeit nicht ganz vollständig wieder auf, erzeugt aber auch, wenn nicht sehr viel mehr als die etwa 40fache Menge angewandt wird, eine sehr schleimige, schwer filtrirende Lösung. Beim Verdunsten der wässrigen oder weingeistigen Lösung bleibt ein klarer, durchsichtiger, dem arabischen Gummi ähnlicher, wenig gelb gefärbter Rückstand, welcher sich wie die ursprüngliche Substanz verhält.

Kupfervitriol und Kali geben in der wässrigen Lösung einen sehr voluminösen, schleimigen Niederschlag von hellblauer Farbe, unlöslich in überschüssigem Kali und unveränderlich in der Hitze. Bleiessig, Bleizucker und salpetersaures Quecksilberoxydul fällen nicht.

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Substanz nur theilweise auf; sie ballt sich beim Kochen damit zu durchscheinenden, meist etwas gelblich gefärbten Klümpchen zusammen.

Die Lösungen zeigten keine Einwirkung auf polarisirtes Licht; doch konnten, da concentrirtere Lösungen nicht durchsichtig genug sind, nur sehr verdünnte zu dieser Prüfung benutzt werden.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht stark rechts drehender, schwer krystallisirender Zucker (Dextrose). 1 Grm. Substanz gab mit 100 CC. verdünnter Säure (1 : 20) erst 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann 4 Stunden hindurch gekocht $0{,}_{82}$ Grm. Zucker (mit Fehling'scher Kupferlösung bestimmt), nach 3stündigem Kochen mit stärker verdünnter Säure erhielt ich von 1 Grm. nur $0{,}_{45}$ Grm. Zucker. Die so gewonnene Zuckerlösung zeigte, mit Kreide neutralisirt, Gips durch Alkohol gefällt, dann verdampft, in Wasser gelöst und durch Kohle entfärbt, im Polarimeter starke Ablenkung nach Rechts; bis zur Sirupsconsistenz abgedampft bildeten sich bei wochenlangem Stehen kleine Krystalle ohne bestimmt erkennbare Form.

Die angegebenen Eigenschaften des Gummi erweisen eine so

grosse Aehnlichkeit mit den als Pflanzenschleim bezeichneten Stoffen, dass man es ebensowohl als Pflanzenschleim bezeichnen könnte. Dasselbe ist, wie die Darstellung beweist, fertig gebildet im Roggensamen enthalten und ertheilt dem aus Roggenmehl bereiteten Teige die eigenthümliche Schlüpfrigkeit, die man an diesem beobachtet.

Es zeigt dies Gummi, das ich in derselben Weise wie aus Mehl, auch aus Roggenkleie erhalten habe, nur wenig Aehnlichkeit mit dem Körper, welchen v. Bibra als Roggengummi beschrieben hat. Dieses ist unlöslich in Weingeist, rothbraun gefärbt und beim Eindampfen der wässrigen Lösung oder nach wiederholtem Auflösen unlöslich in Wasser; neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd geben in der wässrigen Lösung starke Niederschläge. Ich habe diese Angaben von v. Bibra nicht näher untersucht; da aber das Gummi aus dem wässrigen Extract des Roggenmehls erhalten wurde, so musste es auch die von mir dargestellte Substanz enthalten. Daher bin ich fast geneigt zu glauben, dass es keine reine Substanz war, sondern ein Gemenge von Gummi mit einem stark gefärbten stickstoffhaltigen Körper.

Der Gehalt des Roggens an dem in Weingeist löslichen Gummi erfordert es, dass zur Darstellung von Mucedin nur starker Weingeist von 80—85 pCt. Tr. angewandt wird.

3. Cholesterin und Palmitin im Fett des Roggens.

a. Cholesterin. Das Gemenge von Fetten, welches man aus ätherischen oder in der Wärme dargestellten alkoholischen Extracten des Roggens erhält, ist tief braunroth gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr dickflüssig und sondert bei längerem Stehen eine gewisse Menge fester Fette ab. Vermischt man dasselbe darnach wieder mit wenig Aether, so wird das Oleïn so dünnflüssig, dass sich der grösste Theil desselben auch bei niedriger Temperatur durch Filtriren von den festen Ausscheidungen trennen lässt. Den Filterinhalt presste ich darnach zwischen Papier stark aus und behandelte ihn dann mit warmem Alkohol, welcher, sofern ätherische Lösung des Roggens angewendet war, einen sehr schwer löslichen farblosen Rückstand liess. Ich kochte diesen mit 25procent. Natronlauge, wusch die grösstentheils nicht verseifte geschmolzene Masse mit warmem Wasser und löste dann in Aether.

Aus dieser Lösung krystallisirten nun während der Erkaltung grosse glänzende durchsichtige Blätter.

Die so möglichst rein dargestellte Substanz färbt sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt schön blau (Reaction von Schiff); mit Salpetersäure vorsichtig eingetrocknet unter Zufügung von Ammoniak hochroth, mit Schwefelsäure zerrieben und Chloroform hinzugefügt entstand nach einiger Zeit eine schön blaue bis violette Lösung.

Nach diesen Reactionen ist die Substanz Cholesterin, das auch im Weizen aufgefunden wurde.

b. Palmitin und Palmitinsäure. Die in warmem Alkohol gelösten festen Fette wurden nach Verdampfung des Alkohols mit Natronlauge verseift, die Seifenlösung mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether behandelt, so lange noch ölsaures Blei sich löste, das rückständige Bleisalz dann mit Salzsäure zersetzt. Aus der alkoholischen Lösung der freien Säuren wurden durch alkoholische Lösung von essigsaurem Blei zwei Fällungen erhalten, welche bei der Analyse folgende Gehalte an C und H zeigten:

	1.	2. Fällung.
C . .	53,62	53,51
H . .	8,63	8,42

Diese Zahlen verglichen mit den aus der Zusammensetzung des palmitinsauren Bleis ($C_{16} H_3 Pb O_2$) berechneten: $\left\{\begin{matrix} C \ . \ . & 53{,}26 \\ H \ . \ . & 8{,}64 \end{matrix}\right\}$ lassen keinen Zweifel darüber, dass die aus dem festen Fett des Roggens erhaltene Säure fast reine Palmitinsäure war. Die noch vorhandenen Differenzen erklären sich durch einen geringen Gehalt an Oelsäure, der auch durch die Schmelzpunkte der aus den Bleisalzen wieder abgeschiedenen Säuren angezeigt wird. Die Säure aus I schmolz bei $56{,}8^0$ C., aus II bei $59{,}5^0$ C.

Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass in dem zur Darstellung benutzten Roggen kein Stearin und keine Stearinsäure enthalten sein konnte.

Es scheint indessen Palmitin nicht das einzige feste Fett des Roggens zu sein: die von Palmitin und Cholesterin abfiltrirte Fettmasse setzte nach längerer Zeit unter langsamer Verdunstung des Aethers eine voluminöse, gallertähnliche Substanz ab, vielleicht die Verbindung eines niederen Gliedes der Reihe der festen Fett-

säuren. Eine Untersuchung konnte in Folge des Verlustes der gesammten Menge des Fettes nicht ausgeführt werden.

Die Ausbeute an Palmitin und Cholesterin war sehr gering, und muss darnach der Gehalt des Roggens an diesen Substanzen als nicht erheblich angesehen werden.

Uebrigens kann ich bestätigen, was schon v. Bibra bezüglich des Roggenfettes bemerkt, dass es im reinen und frisch dargestellten Zustande den eigenthümlichen Geruch bietet, den man bei Getreide und frischem Mehlteig wahrnimmt. Verseift man das Fettgemenge, so tritt ein sehr starker, angenehm gewürziger Geruch auf, und in der verdünnten Seifenlösung steigen langsam farblose Oeltropfen an die Oberfläche.

4. Buttersäuregährung des Roggenmehls.

Roggenmehl, das bei Sommertemperatur mit viel Wasser von $^1/_{10}$ pCt. Gehalt an Kalihydrat gemischt war, fand ich nach 24 Stunden in voller lebhafter Gährung. Die Flüssigkeit reagirte stark sauer; nachdem sie mit Kali wieder alkalisch gemacht war, hielt die Gährung noch bis zum 4. Tage an. Die über dem Mehl stehende Flüssigkeit wurde nun mit dem Heber abgenommen, bis zu geringem Volumen eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so, dass die zuerst und die zuletzt übergehende Flüssigkeit für sich gesammelt wurde. Die stark sauren Destillate hatten den Geruch reiner Buttersäure; sie wurden mit Kali neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt und dann mit Silberlösung gefällt. Die erhaltenen weissen käsigen Niederschläge löste ich, nachdem sie abfiltrirt und zwischen Papier ausgepresst waren, in wenig kochendem Wasser wieder auf und liess krystallisiren.

Die Silbersalze des 1. und 2. Destillats enthielten:

1. Dest.	2. Dest.
Ag — 56,2 pCt.	55,4 pCt.

Da buttersaures Silber (C_4 H_7 Ag O_2) 55,4 pCt. Ag enthält, so folgt, dass sich bei dieser Gährung des Roggenmehls fast ausschliesslich Buttersäure und eine nur sehr geringe Menge einer andern Säure gebildet hatte.

Von welchem Bestandtheil des Roggens die Säure abzuleiten ist, konnte durch die Untersuchung nicht sicher ermittelt werden; da gährungsfähiger Zucker in sehr geringer Menge nur darin vorkommt, so muss sie bei der schon bei 18—20 ° C. eintretenden und

ziemlich lebhaft verlaufenden Gährung aus einer andern Substanz entstehen; ich glaube aber, dass die Stärke dabei zunächst nicht betheiligt ist.

Nach den vorstehenden Untersuchungen bezüglich der Proteinstoffe des Roggens enthält dieser:

1. Mucedin und wahrscheinlich geringe Mengen von Gluten-Fibrin, als in Weingeist lösliche Stoffe.
2. Gluten-Casein, das durch kalihaltiges Wasser gelöst wird.
3. Eiweiss, nebst geringen Mengen von 1 und 2, in Wasser löslich.

Der Gehalt an Mucedin ist viel geringer, als im Weizen, da bei den meisten Versuchen $0{,}_7 - 1$ pCt. des Roggensamens erhalten wurden. Ebenso lässt sich Gluten-Casein nur in verhältnissmässig geringer Menge darstellen. Ein beträchtlicher Theil der Proteinstoffe des Roggens ist daher in einer Form vorhanden, in welcher sie weder von reinem, noch von kalihaltigem Wasser, noch von Weingeist gelöst werden und sind deshalb der näheren Untersuchung unzugänglich; aller Wahrscheinlichkeit nach besteht diese Masse wesentlich aus Gluten-Casein und zum geringen Theil aus Fibrin.

Pflanzenleim wurde nicht gefunden: es fehlt demnach im Roggen dieser für den Weizen sehr charakteristische Bestandtheil. Die von Einhof ausgesprochene Ansicht, dass der Pflanzenleim des Roggens mit einer Säure verbunden, leicht löslich in Wasser, darin vorkomme, kann nicht bewiesen werden und ist deshalb nicht haltbar. Gluten-Fibrin konnte nicht zuverlässig nachgewiesen werden.

Schon v. Bibra hat den verhältnissmässig geringen Gehalt an in Weingeist löslichen Proteinstoffen durch verschiedene Analysen von Roggenmehl, welche $2{,}_5 - 2{,}_8$ pCt. Pflanzenleim und Casein (nach der Bezeichnung von v. Bibra) ergaben, dargethan.

Diesen Verhältnissen entsprechend ist es leicht zu erklären, dass aus Roggenmehl nicht wie aus Weizenmehl Kleber erhalten werden kann; es sind eben nicht alle Kleberproteinstoffe vorhanden und die Menge der vorhandenen ist bedeutend geringer als im Weizen; das Mucedin besitzt ausserdem nur in geringem Masse die Fähigkeit, sich mit andern Proteinstoffen zu einer elastischen Masse zu vereinigen, es zertheilt sich unter dem mechanischen

Druck, der beim Auswaschen des Teiges ausgeübt wird, und wird vom Wasser grösstentheils fortgespült.

Aus keiner der von mir untersuchten Sorten von reinem Roggenmehl liess sich durch Auswaschung Kleber gewinnen, — ein Gleiches giebt v. Bibra für die von ihm untersuchten Proben an, — und nur beim Auskneten des in ein feines Tuch eingebundenen Teiges wurden sehr geringe Rückstände, wesentlich aus Mucedin und Fett bestehend, erhalten, die, von schmieriger Beschaffenheit, dem Weizenkleber äusserst wenig ähnlich waren. Den Teig fand ich immer sehr schlüpfrig, leicht zertheilbar, aber niemals elastisch und dehnbar.

Die Anwendung von Gypslösung zum Einteigen und Auswaschen mit hartem Wasser änderte nichts in dem Verhalten des Roggenmehls. Ob durch besondere Culturverhältnisse, oder durch besondere Verhältnisse der Ernährung der Pflanzen es bewirkt werden kann, dass in den Samen ein dem Weizenkleber ähnliches oder gleiches Gemisch an Proteinstoffen, das sich wie dieser leicht auswaschen lässt, entsteht, oder ob es kleberbildende Roggensorten giebt, vermag ich nicht zu entscheiden; ich habe bisher nicht Gelegenheit gehabt, Roggensorten dieser Art zu beobachten und auch bestimmte zuverlässige Thatsachen, die die Existenz solcher ausser Zweifel stellen, nicht kennen gelernt. Dass die Aschenbestandtheile des Roggensamens einen wesentlichen Einfluss auf dies Verhalten desselben ausüben, kann nicht wohl angenommen werden, da die Aschen von Korn oder Mehl des Roggens und Weizens fast gleiche Zusammensetzung haben und durch die Untersuchungen von Dr. Pott über die Aschen von Weizen mit gut und schlecht auszuwaschendem Kleber (s. p. 104—107) nachgewiesen ist, dass die Mengenverhältnisse der einzelnen Aschenbestandtheile in diesen Weizen nur wenig verschieden sind.

Die aus dem Roggen darstellbaren Proteinsubstanzen besitzen, wie schon v. Bibra und Einhof beobachtet haben, eine dunklere Farbe als die gleichen Stoffe aus Weizen, die ich immer fast farblos erhielt; ebenso ist das Fett des Roggens von tief braunrother Farbe, das aus Weizenmehl hell- bis dunkelgelb.

Sehr charakteristisch für Roggen ist das beschriebene in Weingeist lösliche Gummi; aus keiner andern der untersuchten Getreidearten ist auf gleiche Weise eine ähnliche Substanz erhalten worden; dagegen fand ich es in allen bisher untersuchten Roggen und im Mehl derselben. —

Ich habe auch einige Versuche zur Darstellung von Proteinstoffen aus Roggenkleie angestellt, da vermuthet werden konnte, dass sie in grösserer Menge daraus zu gewinnen seien, als aus Mehl oder Schrot; v. Bibra giebt z. B. den Gehalt der Kleie an in Weingeist löslichen Proteinkörpern (von ihm als Pflanzenleim und Casein bezeichnet) zu 6,$_{85}$ pCt. an. Doch befriedigten mich die Resultate so wenig, dass ich sie in allen Fällen nicht zu Ende führte; die Ausbeute war wie bei Mehl oder Schrot sehr gering und die erhaltenen Produkte erwiesen sich als so unrein, dass die Darstellung reiner Körper sehr viel Mühe und Zeit erforderte. Sehr leicht erhielt ich wieder das Gummi aus der weingeistigen Lösung.

Die Gerste.

Untersuchungen über die Proteinstoffe der Gerste sind zuerst von E. Mulder*) ausgeführt worden, welcher angiebt, dass in dieser Getreideart 6 pCt. Eiweiss und Pflanzenleim enthalten seien. Den Pflanzenleim erhielt Mulder durch wiederholtes Auskochen der Gerste mit Weingeist, bei dessen Erkalten er sich abschied, und nachheriges Ausziehen mit Aether. Die Zusammensetzung wurde bei 2 Analysen gefunden:

	1.	2.
C . .	54,$_{93}$ pCt.	54,$_{75}$ pCt.
H . .	7,$_{11}$ „	6,$_{99}$ „
N . .	15,$_{71}$ „	15,$_{71}$ „
O . .	21,$_{68}$ „	21,$_{93}$ „
S . .	0,$_{57}$ „	0,$_{62}$ „

v. Bibra**) bezeichnet als stickstoffhaltige Bestandtheile Albumin, Pflanzenleim und Casein, ohne aber vollständige Analysen dieser Substanzen mitzutheilen; es wird nur bemerkt, dass sie alle im Mittel 15,$_5$ oder 15,$_6$ pCt. Stickstoff enthielten.

Der von Proust als Hordeïn bezeichnete Körper, welcher frei von Stickstoff sein soll, ist nach Untersuchungen von Braconnot

*) Physiolog. Chemie I., 306 u. 308.
**) Die Getreidearten etc., p. 305.

und Guibourt*) eine gemengte Substanz, was durch Angaben von v. Bibra, nach dem es „ein Gemenge ist von Stärke, Kleie, stickstoffhaltiger Substanz, Gummi, kurz eben Gerstenmehl, aus welchem durch Schlämmen das Stärkemehl nicht abgeschieden werden konnte", bestätigt wird.

In älteren Analysen der Gerste von Einhof, Horsford und Krocker, Fehling und Faisst werden die Proteinstoffe kurzweg als „Kleber" bezeichnet, was nicht so zu verstehen ist, dass Gerstenmehl wie Weizenmehl beim Auswaschen mit Wasser eine dem Weizenkleber ähnliche Substanz liefert.

Eine ausführliche Untersuchung über die Proteinstoffe der Gerste hat (im Jahre 1870) Hr. Dr. Kreusler im Laboratorium der Versuchsstation zu Poppelsdorf angestellt; die Resultate derselben stelle ich nach den mir freundlichst überlassenen handschriftlichen Aufzeichnungen im Folgenden übersichtlich zusammen.

Eine Reihe von Vorversuchen hatte ergeben, dass sich nur bei Behandlung fein gepulverter Samen mit kochendem Spiritus etwas grössere Mengen von Proteinkörpern gewinnen lassen, in Wasser dagegen, wie bei allen Getreidearten, nur eine geringe Menge davon löslich ist, kalihaltiges Wasser zwar ziemlich beträchtliche Quantitäten auflöst, aus der Auflösung aber in sehr unreinem Zustande gefällt werden; es sind daher die bei letzterer Behandlung gewonnenen Produkte nicht näher untersucht worden.

1. Die in Weingeist löslichen Proteinkörper.

Zur Darstellung derselben verwandte Dr. Kreusler fein geschrotene Gerste, — mittelst einer Bogardusmühle im Laboratorium selbst gemahlen, — ferner feines Gerstenmehl, das von einem Müller geliefert, theils mittelst der Bogardusmühle und feiner Siebe hergestellt wurde. —

Die Resultate waren in allen Fällen dieselben, nur wurden die Substanzen aus feinem Mehl in viel reinerem Zustande gewonnen, als aus Gerstenschrot, das immer sehr gefärbte Produkte ergab.

Schrot oder Mehl wurden mit der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge Spiritus von 75 pCt. Tr. ($0{,}876$ spec. Gew.) in 3 aufeinanderfolgenden

*) Handwörterbuch d. Chemie 1. Aufl. Bd. 3, 913.

Extractionen ausgekocht und die erhaltenen Lösungen durch Leinen oder auch durch Papier heiss filtrirt.

a. Gluten-Casein.

Die Lösungen scheiden beim Erkalten eine Masse in Form einer sehr zähen Haut am Boden der Gefässe ab. Diese Substanz, von welcher die gelbbräunliche Lösung klar abgegossen werden konnte, erwies sich als unreines, mit Stärke, Fett und Fibrin gemengtes Gluten-Casein. Mit Alkohol entwässert und mit Aether von Fett möglichst befreit hatte es die Zusammensetzung:

		Aschefrei ber.
C . .	52,42	52,81
H . .	7,00	7,05
N . .	16,38	16,50
Asche	0,79	—
O + S		23,64

Die Substanz wurde nun zunächst durch Auskochen mit Weingeist von 60 pCt. Tr. (0,912 spec. Gew.), in welchem sie, zu gallertartigen Flocken aufquellend, grösstentheils unlöslich war, gereinigt, darnach in Kaliwasser gelöst, worauf sich bei längerem Stehen in der Kälte etwas Stärkemehl absetzte. Die geklärte Lösung gab, mit verdünnter Essigsäure neutralisirt, eine zähe, klebende Fällung, welche bei Behandlung mit absolutem Alkohol zu einer zähen, festen Masse erstarrte. Die Analyse ergab jetzt die Zusammensetzung:

		Aschefrei ber.
C . .	52,25	52,66
H . .	7,06	7,12
N . .	16,38	16,51
O + S	23,53	23,71
Asche	0,78	—

Da sich das Casein nach dieser Reinigung nicht völlig klar in verdünnter Essigsäure löste, so wurde die Gesammtmenge desselben mit dieser Säure in sehr verdünntem Zustande behandelt; es löste sich darin langsam auf zu einer etwas trüben, schleimigen, nicht filtrirbaren Flüssigkeit und wurde diese mit Kali fractionirt gefällt. Sobald ein bleibender flockiger Niederschlag entstanden war und sich unter vollständiger Klärung der verbliebenen Flüssigkeit abgesetzt hatte, wurde letztere abgegossen und daraus durch Zusatz von Kalilösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction die Substanz vollständig ausgefällt; dieselbe setzte sich in Form schleimiger Flocken bald ab, so dass die überstehende Mutterlauge

klar war und abgegossen werden konnte. Man wusch die Substanz mit absolutem Alkohol vollständig rein, trocknete dann über Schwefelsäure. Die geringe Menge des 1. Niederschlags, welche die trübenden und unlöslichen Materien enthielt, unterwarf man, nachdem sie mit Kali völlig neutral gemacht war, derselben Behandlung.

Die Zusammensetzung der Niederschläge 1 (unreine) und 2 (reine Substanz) war:

	1.	2.	
			Aschefrei ber.
C . .	53,84	52,98	53,25
H . .	7,16	7,09	7,13
N . .	16,63	—	—
O + S	—	—	—
Asche	—	0,50	—

woraus sich ergiebt, dass das Casein noch geringe Mengen Fett und Kohlehydrate enthalten hatte.

In allen ihren Eigenschaften stimmt die Substanz mit dem Gluten-Casein des Weizens, das anfänglich in Weingeist etwas löslich ist, so nahe überein, dass es nur für solches angesehen werden kann.

b. Gluten-Fibrin.

Die vom Casein abgegossene Lösung enthält diesen Körper. Wird der Spiritus zum grössern Theil abdestillirt und der Rückstand erkaltet, so scheidet sich eine zähflüssige und klebrige, mehr oder weniger dunkelgelb gefärbte Masse aus; die Mutterlauge giebt bei weiterer allmäliger Concentration bis zuletzt zur völligen Entfernung des Alkohols weitere der ersten ähnliche Ausscheidungen, die jede für sich gesammelt und untersucht wurden. Durch absoluten Alkohol entwässert, hierauf durch oft wiederholte Behandlung mit Aether von Fett möglichst befreit, dann nochmals mit Alkohol ausgewaschen, wurden die einzelnen Substanzen, da sie völlig trocken sehr zäh und nicht pulverisirbar waren, noch mit Alkohol durchtränkt möglichst fein zerrieben und darnach über Schwefelsäure getrocknet.

Die grössere Reinheit der rohen Produkte aus Mehl im Vergleich zu denen aus Schrot geht aus folgenden Bestimmungen hervor:

A. Aus Schrot.

	Fällung I.		II.
		Aschefrei ber.	
C . .	54,13	54,67	—
H . .	7,98	8,06	—
N . .	15,67	15,82	15,61
O + S	21,38	21,45	—
Asche	0,94	—	—

B. Aus Mehl.

C . .	53,78	54,03	—
H . .	7,14	7,17	—
N . .	16,60	16,68	16,00
O + S	22,01	22,12	—
Asche	0,47	—	—

Bei Reindarstellung der Rohprodukte A und B waren die angewandten Methoden verschieden.

Sämmtliche Präparate von A wurden zusammen wiederholt in Spiritus von 85 pCt. Tr. (0,85 spec. Gew.) heiss gelöst und durch Erkaltung wieder gefällt; — in den Mutterlaugen blieben geringe Mengen von Kohlehydraten (durch Reactionen nachgewiesen), zurück, — dann in schwächerem Spiritus von 60 pCt. (0,912 spec. Gew.) unter Erwärmung gelöst. Die Lösung schied nach längerer Zeit in der Kälte eine nicht bedeutende Menge flockiger Substanz ab und nachdem sie klar filtrirt war, bei fractionirter Destillation und Erkalten nach jeder Unterbrechung, Niederschläge, welche in bekannter Weise getrocknet folgende Zusammensetzung hatten:

	Fällung 1.	2.	3.
C . .	54,09	—	—
H . .	7,15	—	—
N . .	15,64	15,75	15,65

Diese Fällungen vereinigt löste man nun in sehr verdünnter Essigsäure, wobei eine trübe, schleimige Lösung entstand; sie wurde, nicht filtrirbar, in 2 Fraktionen mit Kali gefällt, ähnlich wie die gleiche Lösung des Caseins, wobei die trübenden Bestandtheile in die 1. Fraction übergingen; zur zweiten Fällung, die bedeutendste von beiden, konnte daher eine völlig klare Lösung verwandt werden. Vor der Behandlung mit absolutem Alkohol wurden die Niederschläge in heissem Weingeist von 50 pCt. Tr. (0,933 spec. Gew.) gelöst und durch Erkaltung gefällt. Absoluter Alkohol verwandelt die sehr zähschleimigen Substanzen bei kräftigem Durchkneten

damit allmälig zu etwas bröcklichen und zerreiblichen Massen; getrocknet über Schwefelsäure sind sie zäh und nicht zerreiblich.

Die Analyse ergab für die beiden Fällungen die Zahlen:

	1.		2.
		Aschefrei ber.	
C . .	54,68	55,23	53,19
H . .	7,17	7,24	6,65
N . .	15,34	15,49	16,14
O + S	—	22,04	24,02
Asche	0,99	—	—

Bei den aus Mehl erhaltenen Körpern B war zufolge ihrer grössern Reinheit die weitere Behandlung weniger umständlich. Die Gesammtmenge derselben wurde in Spiritus von 55 pCt. ($0{,}923$ sp. G.) unter Erwärmen wiederholt gelöst, und durch Erkalten gefällt, zuletzt mit Alkohol entwässert und getrocknet. Substanz a.

Die vereinigten spirituösen Lösungen gaben nach Entfernung des Alkohols für sich nur einen geringen Niederschlag, nach Zusatz von Essigsäure und Kali jedoch eine reichliche Ausscheidung (b) von den Eigenschaften der Fällung a. Sie wurde getrocknet. Als Zusammensetzung von a und b wurde gefunden:

	a.		b.		
		Aschefrei ber.	1.	2.	Mittel
C . .	54,33	54,55	53,48	—	53,48
H . .	7,24	7,27	7,38	—	7,38
N . .	15,64	15,70	16,63	16,43	16,53
O + S	—	22,48	—	—	22,61
Asche	0,40	—	—	—	—

Das Präparat b wurde darnach noch 8 mal in kleinen Mengen Weingeist von 40 pCt. ($0{,}951$ sp. G.) unter Erwärmung gelöst und durch Erkaltung gefällt, zuletzt getrocknet. Die jedesmaligen Mutterlaugen vereinigt gaben nach Entfernung des Alkohols eine nicht beträchtliche Menge Substanz, die in der Zusammensetzung nur wenig von der ausgeschiedenen Substanz abwich.

Nach den Analysen waren 1. die ausgeschiedene und 2. die gelöst gebliebene Substanz wie folgt zusammengesetzt:

1. Ausgeschieden:	2. Gelöst geblieben:
C . . 53,97	53,60
H . . 7,07	7,28
N . . 17,02	16,51

Nach diesen Resultaten schienen weitere Versuche zur Reinigung nicht erforderlich. Die verschiedenen Analysen des so eben erwähnten ausgeschiedenen Körpers gaben die Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
C . .	53,97	53,97	—	—	—	—	53,97
H . .	7,07	7,00	—	—	—	—	7,03
N . .	—	—	17,02	16,94	—	—	16,98
S . .	—	—	—	—	0,62	0,74	0,68
O . .	—	—	—	—	—	—	21,34
							100,00

Aus sämmtlichen weniger reinen Präparaten und Resten wurde versucht, nach den angegebenen Methoden: fractionirte Fällung aus essigsaurer Lösung und oftmaliges Auflösen und Fällen der Substanz der 2. Fraction in Weingeist von 0,951 spec. G. (40 pCt. Tr.) noch einen Theil des zuletzt bezeichneten Körpers möglichst rein darzustellen. Das gewonnene Produkt hatte eine der eben angeführten sehr nahe kommende Zusammensetzung:

		Aschefrei ber.
C . .	53,74	54,08
H . .	7,05	7,09
N . .	16,49	16,59
O + S	—	22,24
Asche	0,63	—

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die ursprünglich im Spiritus gelösten Substanzen sich wie ein Gemisch darstellen von Glutenfibrin und Mucedin; es wurden sowohl aus der vom Schrot, als vom Mehl stammenden Lösung zwei Körper erhalten, von welchen der eine C-reicher und N-ärmer, der andere C-ärmer und N-reicher war, wenn man sie nach ihrer Zusammensetzung vergleicht:

a. Gluten-Fibrin.

	aus Schrot	aus Mehl
C . .	55,23	54,55
H . .	7,24	7,27
N . .	15,49	15,70
O . . S . .	22,04	22,48

b. Mucedin.

C . .	53,19	53,97
H . .	6,65	7,03
N . .	16,14	16,98
O . .	24,02	21,34
S . .		0,68

Eigenschaften des Mucedins.

Gegen Wasser verhält es sich ähnlich der gleichen Substanz aus Weizenkleber, in der Kälte kaum löslich darin, wird beim Kochen eine geringe Menge gelöst, das Wasser wird stark schäumend und trübt sich nach dem Erkalten; mittelst des Millon'schen Reagens, ferner Kupferlösung und Kali, Gerbsäure erhält man die bekannten Reactionen auf Proteinkörper. Nach längerm Kochen ist der ungelöste Rückstand unlöslich in Alkalien, Säuren und Spiritus.

Bei Zusatz von sehr geringen Mengen Alkalien, Salzsäure, Essigsäure zum Wasser (1 Th. auf 1000 Th. Wasser) wird die Substanz schon in der Kälte langsam, aber vollständig und klar gelöst, bei Anwendung von Alkali mit gelblich brauner Farbe; auch in Kalk- und Barytwasser ist sie auflöslich, dagegen nur zum geringen Theil in Weinsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure,

Concentrirte Salzsäure giebt in der Kälte schon nach wenigen Stunden eine röthlichbraune, beim Kochen damit aber tiefrothe Lösung, aus welcher Wasser einen violettrothen gallertartigen Niederschlag fällt. Ebenso entsteht beim Kochen mit Salpetersäure von $1_{,2}$ spec. Gew. ohne Entwicklung rother Dämpfe eine gelbe klare Flüssigkeit, die durch Wasserzusatz getrübt wird. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, erzeugt beim Kochen, Schwefelsäurehydrat schon beim Erwärmen im Wasserbade tief braunrothe Lösung, welche mit Kali übersättigt bei Zusatz von Kupferlösung die bekannte Proteinreaction giebt.

Eine concentrirte Lösung in Essigsäure ist etwas dickflüssig, stark klebend; beim Verdampfen derselben entstehen keine Häute an der Oberfläche und die Substanz bleibt auch nach dem Eintrocknen im Wasserbade löslich in verdünnter Säure.

Aus den Lösungen in Säuren fällt beim Neutralisiren mit Alkali unveränderte Substanz, ebenso aus alkalischer Lösung bei Zusatz von Säuren. Die Niederschläge erscheinen anfangs flockig, vereinigen sich aber bald zu einer sehr zähflüssigen oder zähschleimigen homogenen Masse.

Die Lösungen in alkalischem Wasser gaben mit vielen Metallsalzen zähschleimig-flockige Fällungen, welche, etwas Metalloxyd enthaltend, zum Theil löslich sind in Kali, bisweilen, wie bei Kupfer mit charakteristischen Färbungen. In der essigsauren Lösung be-

wirken Ferrocyankalium, Bleiessig, essigsaures Kupfer und viele andre Salze Niederschläge von ähnlicher Beschaffenheit, die aber unveränderte Substanz zu sein scheinen.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich bezüglich des Verhaltens zu Weingist, dass das Mucedin der Gerste in Spiritus von $0_{,889}$ sp. Gew. (70 pCt. Tr.) am leichtesten löslich ist, die Löslichkeit aber bei Verminderung, wie auch bei Zunahme des Alkoholgehalts des Weingeistes abnimmt; in absolutem Alkohol ist es völlig unlöslich, dagegen z. B. noch leicht löslich in heissem Weingeist von 40 pCt. Tr. ($0_{,951}$ sp. G), aus welchem es sich jedoch beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet. Bei anhaltendem Kochen mit sehr schwachem Weingeist, der es auch in der Hitze nicht mehr vollständig löst, wird ein Theil davon in die unlösliche Modification, auf welche Kaliwasser und verdünnte Essigsäure nicht mehr einwirken, übergeführt.

Es erscheint dem Pflanzenleim oder Gliadin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch durch seine grössere Consistenz im frischgefällten wasserhaltigen, als auch im getrockneten Zustande, durch seine geringere Löslichkeit in kochendem Wasser, in Phosphorsäure und Weinsäure und dadurch, dass es in allen Fällen langsamer sich löst. Mit absolutem Alkohol getrocknet, bildet es gelblich-graue, zähe Stücke von mattem erdigen Ansehen, in concentrirter weingeistiger Lösung über Schwefelsäure oder an der Luft eingetrocknet dagegen hornartige, durchscheinende, etwas bräunlichrothe Massen; Lösungen der Art in dünner Schicht auf einer Glasplatte verdunstet, hinterlassen durchsichtige, etwas zähe und feste Häute von stark elektrischen Eigenschaften, die mit einiger Vorsicht zusammen hängend von der Unterlage abgelöst werden können.

Die Substanz, welche Mulder und v. Bibra dargestellt und analysirt haben (s. pag 103) ist nicht Pfanzenleim, sondern Gluten-Fibrin, während beide das Mucedin gar nicht dargestellt und untersucht haben.

c. Eiweiss.

Wasser löst aus Gerstenmehl bei längerer Einwirkung in der Kälte eine geringe Menge eines Proteinkörpers auf, der aus dem klar filtrirten Wasser durch Erhitzen bis zum Kochen flockig und unlöslich in verdünnten Alkalien und Säuren abgeschieden wird.

Als Zusammensetzung dieser, als Eiweiss zu bezeichnenden Substanz wurde gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
C . .	52,85	52,87	—	—	—	52,86
H . .	7,29	7,26	—	—	—	7,23
N . .	—	—	15,72	15,78	—	15,75
S . .	—	—	—	—	1,18	1,18
O . .	—	—	—	—	—	22,98
						100,00

Die Lösung, aus welcher dies Eiweiss durch Gerinnung gefällt war, enthielt 0,859 pCt. des lufttrocknen Mehls an Aschenbestandtheilen; in 100 Th. dieser Asche wurde gefunden:

Kali	39,12 pCt.
Natron . . .	3,38 „
Kalkerde . .	5,59 „
Magnesia . .	9,07 „
Phosphorsäure	41,30 „
Schwefelsäure	0,48 „
Nicht bestimmt: Chlor etc	1,06 „

woraus sich ergiebt, dass die phosphorsauren Salze theils als neutrale, theils als basische Verbindungen sich in Lösung befanden.

Die Gerste enthält nach dieser Untersuchung an nachweisbaren Proteinstoffen:

Gluten-Casein, Gluten-Fibrin, Mucedin und Eiweiss,

Pflanzenleim kommt darin nicht vor. Gerstenmehl gab von den in Weingeist löslichen Körpern ca. 3 pCt., Eiweiss 0,5 pCt. und zwar gaben 3000 Grm. Mehl 38 Grm. Casein (im ungereinigten Zustande), 50 Grm. Fibrin und Mucedin (noch ungetrennt und unrein gewogen). Da indessen so grosse Mengen Material nicht leicht vollständig erschöpft werden können, Casein und Glutenfibrin überdies beim Kochen mit Spiritus theilweise in die unlösliche Modification übergeführt werden, so darf der Gehalt an diesen Bestandtheilen wohl als erheblich grösser angenommen werden.

Der Mais.

Nach Angaben von Gorham*) und Bizio wird angenommen, dass Maismehl, ähnlich dem Weizenmehl, mit Wasser zu einem Teig angerührt und dann ausgewaschen, einen kleberähnlichen, in Alkohol löslichen Rückstand hinterlasse. Gorham nannte diesen Zeïn und scheint denselben für eine dem Mais eigenthümliche Substanz gehalten zu haben.

Berzelius erklärt dies Zeïn, wie aus seinem, in der Anmerkung vollständig angeführten Bericht über die Gorham'sche Untersuchung hervorgeht, für eine dem Taddei'schen Gliadin ähnliche Materie, ebenso Bizio, welcher es als aus Gliadin, Zymom und fettem Oel zusammengesetzt ansah. In verschiedenen chemischen Lehr- und Handbüchern, welche das Zeïn erwähnen, wird es als Pflanzenleim angeführt.

Stepf, dessen Untersuchungen über das sogenannte Zeïn im Laboratorium des Freiherrn v. Bibra ausgeführt wurden**), betrachtet es, entsprechend seinem Verhalten zu Alkohol als ein Gemenge von Pflanzenleim und Pflanzencasein und fand in Bezug auf seine Zusammensetzung, dass es $15{,}_6$ pCt. Stickstoff enthalte.

Meine Untersuchungen, mitgetheilt im Journ. f. pract. Chemie (1)

---

*) Berzelius, Jahresber. 2 (1822) p. 124. Es heisst daselbst: „Gorham in Cambridge in Amerika hat das Maismehl (Zea mays) analysirt und folgende Bestandtheile gefunden: Stärkemehl $7{,}_7$, Eiweiss $2{,}_5$, Gummi $1{,}_{75}$, Zucker $1{,}_{45}$, Extractivstoff $0{,}_8$, einen eigenthümlichen Stoff, den er Zeïne nennt, $3{,}_0$, holzartigen unlöslichen Stoff $3{,}_0$, erdige Salze $1{,}_5$, Wasser $9{,}_0$. Die Zeïne wird auf folgende Weise erhalten: Das Mehl wird mit Wasser macerirt, filtrirt und ausgewaschen. Das in Wasser nicht Aufgelöste wird mit Alkohol digerirt und die nach 24 Stunden erhaltene Auflösung giebt, zur Trockniss abgedampft, die Zeïne. Sie ist gelb gefärbt, weich und biegsam, zähe und elastisch, ohne Geschmack und Geruch, und schwerer als Wasser. Sie entwickelt bei der Destillation kein Ammoniak, löst sich in Wasser und fetten Oelen nicht auf, wohl aber in Aether, Alkohol und Terpentinöl. Wird von Säuren und Alkalien wenig gelöst. Lässt sich in feuchtem Zustande lange aufbewahren, ohne zu faulen oder zerstört zu werden. Es scheint jedoch ganz derselbe Stoff zu sein, den Taddei Gliadin nennt und der aus Weizen und Roggen erhalten wird.“

**) Journal f. pract. Chemie (1) 76, 88—96.

106, 471—489, bestätigen zwar im Allgemeinen die von Stepf erlangten Resultate, zeigen aber, dass der in Weingeist lösliche Proteinkörper, das sogenannte Zeïn, eine dem Glutenfibrin sehr nahe stehende Substanz, vom Pflanzenleim nach Zusammensetzung und Eigenschaften völlig verschieden ist und sich in mehrere Proteinstoffe nicht zerlegen lässt. Der Kürze halber wird dieselbe in der folgenden Darstellung als Maisfibrin bezeichnet.

Zur Untersuchung verwandte ich ein Gemisch der Samen von mehreren Maissorten, die im Jahre 1868 im botanischen Garten der landw. Akademie Poppelsdorf erbaut worden waren.

1. Ueber die angebliche Kleberbildung des Maismehls.

Stepf gelang es nicht, aus Maismehl durch Auswaschen des daraus bereiteten Teiges Kleber zu gewinnen. „Um das so eben beschriebene Zeïn", sagt Stepf (a. a. O.), „darzustellen, habe ich 300 Grm. lufttrocknes Maismehl angewandt und zur Teigbildung 500 CC. destillirtes Wasser verbraucht. Der angemachte Teig blieb eine gute Viertelstunde bei gewöhnlicher Zimmerwärme sich selbst überlassen und wurde hierauf mit 1000 CC. Wasser, nach und nach in geeigneter Menge zusetzt, anhaltend durchgeknetet. Die ganze Masse nahm die Beschaffenheit eines dünnen Breies an und das Mehl befand sich im Wasser suspendirt; von der erwarteten kleberähnlichen Substanz aber war nicht die Spur bemerkbar, während die Abscheidung des Klebers aus Weizenmehl auf gleiche Weise leicht gelang. Mehrere Versuche, aus grösseren Quantitäten Maismehls das Zeïn abzuscheiden, waren ebenfalls erfolglos."

Ich kann diese Angaben nur bestätigen; es gelang mir auf keine Weise, aus dem Mehl des angewandten Maisgemenges, das zu einem Teig angemacht war, durch Auswaschen mit Wasser einen dem Weizenkleber ähnlichen, überhaupt einen Rückstand zu erhalten. Der kurze, auch nach stundenlangem Stehen kaum klebrige Teig zerging dabei in allen Fällen zu einer dünnen, losen, breiigen Masse, obwohl das Mehl beträchtliche Mengen des in Weingeist löslichen Maisfibrins enthielt.

Die Eigenschaften dieses Fibrins schliessen die Möglichkeit der Kleberbildung ganz und gar aus. Die im Mehl getrennten Theilchen desselben haben nicht die Fähigkeit, sich nach der Aufquellung in Wasser zu einer zusammenhängenden compacten Masse zu vereinigen, sie haften nicht aneinander und ein Bindemittel für

dieselben, etwa wie Pflanzenleim, ist nicht vorhanden. Schon die bekannte Thatsache, dass sich Maismehl ohne beträchtliche Beimischung andrer Mehlsorten, namentlich Weizenmehl, nicht wohl verbacken lässt, deutet darauf hin, dass ein dem Weizenkleber ähnliches Gemenge von Proteinstoffen, das dem Teig die erforderliche Zähigkeit und Klebrigkeit ertheilt, darin nicht enthalten ist. Es muss daher die Annahme, der Mais gehöre zu den kleberbildenden oder kleberführenden Samen, als irrthümlich bezeichnet werden.

Thatsachen, welche zu der Annahme führen könnten, dass diese Verhältnisse sich unter dem Einflusse bestimmter Culturbedingungen ändern, liegen nicht vor und ist daher kein Grund zu einer solchen vorhanden.

2. Die in Weingeist lösliche Proteinsubstanz: das Maisfibrin.

a. Darstellung des Maisfibrins.

Die Gewinnung dieser Substanz aus fein gepulvertem Mais bietet wenig Schwierigkeiten. Am geeignetsten wird zum Auflösen des Fibrins Spiritus von 80—85 pCt. Tr. ($0{,}_{863}$—$0{,}_{85}$ spec. Gew.) angewendet und das Maispulver, soll es nach der Extraction nicht weiter benutzt werden, damit so oft ausgekocht, als noch merkliche Mengen gelöst werden. Es genügt jedoch, um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, auf 40—50 ° C. zu erwärmen und den Weingeist bei dieser Temperatur etwa 1 Stunde einwirken zu lassen.

Die Extractionsflüssigkeiten werden völlig klar filtrirt und da bei der angegebenen Stärke des Weingeistes auch nach völligem Erkalten keine Ausscheidung erfolgt, durch Abdestilliren von Spiritus concentrirt. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die Lösung sich zu trüben beginnt, was in der Regel eintritt, wenn die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen und der rückständige Weingeist bis auf einen Gehalt von 50—60 pCt. Alkohol geschwächt ist. Die verbliebene Lösung scheidet nun während der Abkühlung langsam fast die ganze Menge des Fibrins, gemischt mit einer grossen Masse röthlichen Fettes ab, in Form einer zusammenhängenden zähen, durchscheinenden dicken Haut, welche am Boden der Gefässe festsitzt, so dass die überstehende klare Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Die Concentration der ursprünglichen Lösung weiter als bis zu dem bezeichneten Punkte fortzusetzen, ist insofern nachtheilig, als sich darnach mehr und mehr Fibrin schon

in der Hitze ausscheidet und dabei in eine unlösliche Modification übergeht, in welcher es für die weitere Behandlung verloren ist.

Das ausgeschiedene Gemenge von Fibrin und Fett wird hierauf in Spiritus von 90 pCt. Tr. ($0{,}_{833}$ sp. G.) unter Erwärmung gelöst, die klare Lösung nöthigenfalls durch Destillation bis zu geringem Volumen concentrirt und dann in eine grössere Menge absoluten Alkohol gegossen, oder umgekehrt durch letztern die Lösung gefällt. Die gelöste Substanz scheidet sich hierbei zunächst als voluminöse, gelbliche Masse von zäh-schleimiger Consistenz, zu einem Klumpen zusammengeballt, aus, während eine geringe Menge nur nebst einem grossen Theil des Fettes in der Fällungsflüssigkeit gelöst bleibt. Unter der Einwirkung des Alkohols verliert die Substanz allmälig ihre schleimige Beschaffenheit, wird dichter, zäher und dehnbar, dass sie, ähnlich zähem Weizenmehlteig, ohne zu zerreissen, lang ausgezogen werden kann, bis sie sich nach Behandlung mit neuen Antheilen Alkohol in eine äusserst zähe, etwas weiche, blasenreiche Substanz ohne alle Dehnbarkeit verwandelt. In diesem Zustande wird sie mit Spatel oder Messer in kleinere Stücke zertheilt, um sie dann mit Aether — bei gewöhnlicher Temperatur — vollständig zu entfetten. Zuletzt wird sie in der schon oft bezeichneten Weise über Schwefelsäure getrocknet. Die Trocknung geht, hat man die Substanz in dünne Scheibchen zerschnitten, sehr rasch vor sich, sehr langsam bei grösseren Stücken, welche selbst nach Wochen noch immer weich und feucht sind.

Völlig trocken ist dies rohe Fibrin von hornartiger Beschaffenheit, gelblicher Farbe, sehr zäh und dabei doch in grösseren dünnen Stücken brüchig, aber durch Stossen oder Reiben nicht pulverisirbar.

Da es durch Trocknen im wasserhaltigen Zustande bei höherer Temperatur vollständig unlöslich wird und eine dichte, hornige Beschaffenheit erhält, muss diese Art zu trocknen, so wie Erwärmen in Berührung mit sehr wässrigem Weingeist vermieden werden; bei Einwirkung des absoluten Alkohols bleibt die Masse porös und durchdringlich für Aether, bevor sie getrocknet ist, so dass mittelst desselben die Fette vollständig entfernt werden können.

Eine eigenthümliche Veränderung der Substanz entsteht, wenn man die concentrirte Lösung in 90 procent. Spiritus in dünnem Strahl und unter stetem Bewegen der Fällungsflüssigkeit in viel Aether giesst;

in Aether völlig unlöslich, wird sie in langen weissen Fäden, die sich allmälig zu weissen Klumpen zusammenballen, gefällt; nachdem sie ganz von Fett befreit und getrocknet ist (mit absolutem Alkohol und dann über Schwefelsäure) bildet sie eine gummiartige klare Masse von gelber Farbe, die sich in Weingeist, aber nicht in Alkalien auflöst.

Wie durch Aether, so wird die concentrirte Lösung in starkem Weingeist auch durch viel Wasser gefällt, da das Fibrin in Wasser unlöslich, in kaltem wässrigen Weingeist sehr wenig nur löslich ist; der Niederschlag hat anfänglich eine schleimige Beschaffenheit, wird aber allmälig consistenter und zuletzt zäh, ohne dehnbar zu sein. In absolutem Alkohol löst sich die Fällung anfänglich klar auf und wird erst nach Zusatz grösserer Mengen wieder gefällt.

Die vom ausgeschiedenen Rohfibrin verbliebene weingeistige Flüssigkeit enthält an Proteinstoffen so unbedeutende Mengen, dass man auf deren Gewinnung gänzlich verzichten kann. Es ist damit zugleich bewiesen, dass Pflanzenleim (Gliadin) und Mucedin, welche in der weingeistigen Mutterlauge zum grössten Theil gelöst bleiben mussten, im Mais nicht vorkommen; von beiden Proteinstoffen konnte keine Spur nachgewiesen werden. Dagegen findet sich in den alkoholischen Flüssigkeiten, welche bei der ersten Behandlung des Fibrins mit absolutem Alkohol erhalten werden, neben einer beträchtlichen Menge Fett noch so viel davon gelöst, dass seine Darstellung daraus genügend lohnt; Pflanzenleim enthalten sie ebenfalls nicht.

Von 3000 Grm. gepulvertem Mais, einen grossen Theil grobes Pulver enthaltend, gewann ich durch Extraction mit 7 Liter Spiritus von 75 % Tr. ($0{,}8765$ sp. G.) 140 Grm. trocknes Maisfibrin (einige, jedoch nicht erhebliche Verluste ungerechnet), wonach die Ausbeute gegen 5 pCt. beträgt. Stepf giebt den Gehalt von Maismehl an in Weingeist löslicher stickstoffhaltiger Substanz zu $6{,}7$ pCt. an; nach diesen und den von mir erlangten Resultaten kann nicht bezweifelt werden, dass der Gehalt daran verhältnissmässig bedeutend ist, je nach dem Stickstoffgehalt des Mais aber verschieden gross.

b. Zusammensetzung des Fibrins.

Dasselbe ist im Platinschiffchen leicht verbrennlich und lässt bei der Verbrennung einen nur unerheblichen, nicht wägbaren Rückstand, ist also als aschefrei zu bezeichnen.

Um aus der zähen Masse ein für die Analyse, insbesondre die Stickstoffbestimmung hinlänglich feines Pulver zu erlangen, mussten grössere Stücke davon mit einer feinen Stahlfeile zu feinem Pulver gefeilt werden. Die so gepulverte Substanz ist bei 130 — 140° C. getrocknet.

Analysirt wurden 2 Präparate:

A. Fibrin, durch Fällung mittelst Alkohol und Entfettung mit Aether,
B. Fibrin, durch Fällung concentrirter Lösung mittelst Eingiessen in viel Aether dargestellt.

Aus den analytischen Bestimmungen ergab sich die Zusammensetzung für

	A.				B.*)
	1.	2.	3.	Mittel	
C . .	54,36	54,71	54,92	54,66	54,74
H . .	7,36	7,77	7,23	7,45	7,50
N . .	15,50	15,50	—	15,50	15,53
O . .	—	—	—	21,70	22,16
S . .	0,69	—	—	0,69	

es haben demnach beide Präparate, verschieden in ihrem Ansehen und ihrer Löslichkeit in Kaliwasser, worin A löslich, B unlöslich ist, gleiche Zusammensetzung.

c. Versuche zur Zerlegung des Fibrins.

Aus diesen Versuchen folgt, dass der dargestellte Körper eine homogene Substanz und weder als Gemenge von Pflanzenleim und Casein, noch als irgend ein andres Gemenge anzusehen ist.

1) Da der verhältnissmässig hohe Gehalt an C und H, so wie der niedrig gefundene Gehalt an N, durch eine noch beträchtliche Beimischung von Fett herbeigeführt sein konnte, so wurde ein Theil Substanz wieder in Weingeist von 80 % Tr. (0,863 sp. G.) gelöst, die Lösung concentrirt und alsdann mit absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether behandelt, und zuletzt

*) Ich habe hier einen kleinen Fehler in den analytischen Angaben über die Bestimmung des C in B zu berichtigen: (Journ. f. pract. Chemie Bd. 106 p. 478) 0,2347 Grm. Subst. gaben 0,4612 CO_2, 0,1583 H_2O und 0,0025 unverbrannte Kohle im Platinschiffchen = 0,1283 C und 0,0176 H. In der ursprünglichen Mittheilung fehlt die Angabe von 0,0025 unverbrannter Kohle, obwohl 0,1283 Grm. C berechnet wurden.

wieder wie früher getrocknet. Als Zusammensetzung des erhaltenen bei 140 ° getrockneten Fibrins wurde gefunden:

C . . 54,76 pCt.
H . . 7,57 „
N . . 15,45 „
O + S 22,22 „

welche mit der des ersten Präparats fast genau übereinstimmt

Beim Auflösen des zu dem eben erwähnten Versuch angewandten Fibrins blieb eine sehr geringe Menge davon unlöslich zurück; nachdem die Lösung concentrirt worden war, bis sie gelatinirte und dann absoluter Alkohol hinzugesetzt wurde, entstand zunächst wieder eine gelbliche klare Lösung, während etwas durchsichtig gallertartige Substanz zurückblieb, unlöslich in kaltem und heissem, starkem und schwachem Spiritus, auch in alkalischem Wasser; dieselbe erwies sich als Fibrin, das durch längeres Erhitzen (beim Abdestilliren von Spiritus mit wässrigem Weingeist) in die unlösliche Modifikation übergangen war.

Das Auftreten dieser unlöslichen Modification sowohl, wie das Verhalten des Fibrins zu stärkerem oder schwächerem Weingeist hat Stepf zu der irrigen Annahme geführt, dass der in Weingeist lösliche Körper des Mais ein Gemenge von Pflanzenleim und Casein sei.

2) Ein Theil Fibrin wurde ferner in Kaliwasser (0,15 pCt. Kalihydrat enthaltend) bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, die nach 3 Tagen erhaltene wenig trübe, gelbliche Lösung klar filtrirt und hierauf mit so viel Essigsäure gefällt, dass die Flüssigkeit schwach sauer reagirte. Hierbei schied sich die Substanz in voluminösen, weissen käsigen Flocken wieder ab, rasch zu einer dichten, weissen käsigen Masse, welche leicht filtrirt und mit Wasser gewaschen werden konnte, sich zusammensetzend. Die gefällte Masse löste sich in starkem Weingeist wieder völlig klar zu einer gelblichen Flüssigkeit auf — während Casein, wenn es vorhanden gewesen wäre, hätte zurückbleiben müssen — aus welcher absoluter Alkohol, nachdem sie etwas concentrirt worden war, eine Materie fällte, die nicht die geringste Verschiedenheit von dem angewandten Fibrin zeigte; ebenso verhielt sich die Fällung durch Wasser. Die Zusammensetzung der gefällten Substanz ist von der der ursprünglichen nicht verschieden, obwohl, wie ich bemerken muss, nach

dem Zusatz der Säure ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich war und ein mit Bleilösung getränktes Papier dicht über der Fällungsflüssigkeit nach längerer Zeit schwach gebräunt wurde. Die Zusammensetzung ist:

C	. .	54,66 pCt.
H	. .	7,51 „
N	. .	15,85 „
S	. .	0,65 „
O	. .	21,33 „

Mit absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet ist sie, wie das angewandte Material hornig, zäh und nicht pulverisirbar, aus alkalischer Lösung durch Säure gefällt, bildet sie weisse käsige Flocken, die sich allmälig mehr und mehr zusammenziehen, doch auch dann nur lose an einander haften und der Eigenschaft gänzlich entbehren, eine innig zusammenhängende, dehnbare, dem Weizenkleber ähnliche Masse zu bilden. Lässt man grössere Mengen des Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehen, so tritt Wasser aus, das klar abgegossen werden kann, während die Substanz, zu Klümpchen geballt, aus einander reisst und dann langsam zu festen hornartigen Stücken eintrocknet.

In der schwach-sauren Fällungsflüssigkeit konnte ein Gehalt an Proteinsubstanz nicht aufgefunden werden; es war mithin das gelöste Fibrin vollständig gefällt worden und auch erwiesen, dass Pflanzenleim oder Mucedin nicht vorhanden waren.

3) Es wurde nun versucht, durch Auflösen in Säure und fractionirte Fällung zu entscheiden, ob die Substanz ein Gemisch sei oder nicht. Sie löst sich bei sehr feiner Zertheilung, z. B. trocken zu feinem Pulver gefeilt in verdünnter Essigsäure bei längerer Einwirkung in gewöhnlicher Temperatur zum Theil zu einer weisslich trüben Flüssigkeit auf, niemals aber vollständig, indem immer eine beträchtliche Menge ungelöst zurückbleibt. Die abgegossene Lösung giebt mit Kali, noch bevor sie völlig neutralisirt ist, einen weissen, käsig-flockigen Niederschlag, in seinem Verhalten dem vollkommen gleich, welchen Essigäure in alkalischer Lösung erzeugt. Der ungelöste Rückstand löst sich in Kali leicht auf und wird dann durch Säure wieder gefällt, ohne dass sich ein Unterschied von dem auf gleiche Weise erhaltenen Fibrin wahrnehmen lässt; in beiden Fällen verhalten sich die Niederschläge

gegen Weingeist genau wie dieses. Die Löslichkeit in Essigsäure nimmt mit der Concentration der letztern zu und Eisessig bewirkt vollständig klare Lösung, aus welcher aber wieder durch Kali unveränderte Substanz ausgefällt wird; kochende verdünnte Säure löst nur wenig auf, da das Fibrin beim Kochen sofort in die unlösliche Modification übergeht. Dieser letztern Beobachtung gegenüber muss erwähnt werden, dass in der Kälte bereitete Lösung durch Kochen nicht getrübt wird.

In allen den beschriebenen Versuchen gelang es nicht, das dargestellte Maisfibrin in mehrere nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedene Proteinkörper zu zerlegen und muss demzufolge angenommen werden, dass es eine homogene, gleichartige Substanz ist.

Die Zusammensetzung blieb nach allen Versuchen unverändert wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Fibrin 1. Produkt.		Fibrin durch Wiederauflösen in Spiritus u. s. w. gewonnen.	In Kali gelöst u. durch Säure gefällt.	Mittel
	A.	B.			
C . .	54,66	54,71	54,76	54,66	54,69
H . .	7,45	7,50	7,57	7,51	7,51
N . .	15,50	15,53	15,45	15,85	15,58
S . .	0,69	22,26	22,22	0,65	0,69
O . .	22,70			21,33	21,53

Stepf, welcher in dem von ihm als Zeïn bezeichneten Körper nur den Gehalt an Stickstoff bestimmte, fand als Mittel von 4 gut übereinstimmenden Versuchen 15,6 pCt. Stickstoff, welches Ergebniss von dem von mir erhaltenen nicht verschieden ist.

d. Eigenschaften und Reactionen des Fibrins.

Aus der bisherigen Darstellung ergeben sich folgende besonders erwähnenswerthe Eigenschaften des Fibrins.

Es ist unlöslich in Wasser; beim Kochen damit wird es auch unlöslich in kalihaltigem Wasser, in Säuren und in Weingeist. Die gleiche Umwandlung in diese unlösliche Modification erleidet es bei anhaltendem Erhitzen mit sehr wässrigem Weingeist und verdünnter Essigsäure; bei Bildung derselben aus Lösungen in schwachem Weingeist erscheint sie im frischen Zustande durchsichtig, gallertartig, getrocknet hornartig, quillt aber in concentrirter Essigsäure wieder zu einer durchsichtigen Gallerte auf, ohne sich zu lösen, beim Verdampfen einer essigsauren Lösung entstehen oben auf-

schwimmende zähe Häute, welche sich ebenfalls in concentrirter Säure nicht mehr lösen, sondern nur gallertartig aufquellen. — Die Umwandlung tritt nur unter dem Einfluss der Wärme ein.

Weingeist wirkt je nach dem Wassergehalt verschieden; in absolutem Alkohol unlöslich, wird es von Spiritus, der wenig Wasser enthält, in der Kälte und Wärme leicht gelöst, während Weingeist von 50 — 60 pCt. ($0{,}93 - 0{,}91$ sp. G.) in der Kälte nur sehr geringe Mengen, in der Wärme jedoch leicht und vollständig auflöst, die Substanz beim Erkalten vollständig wieder abscheidend in Form einer dichten zusammenhängenden, zähen und durchscheinenden Masse. Lösungen in starkem Spiritus von 84 bis 90 pCt. Tr. ($0{,}85 - 0{,}82$ sp. G.) trüben sich, auch wenn sie sehr concentrirt sind, beim Erkalten nicht und können bis zur öligen Consistenz concentrirt werden, ohne dass Galatiniren eintritt oder eine Ausscheidung erfolgt, wogegen, wenn schwächerer Spiritus angewendet wird, der erkaltete ölige Rückstand sich allmälig trübt und langsam einen Theil Fibrin als zusammenhängende, zähe gallertartige Substanz abscheidet.

Eine bis zur öligen Consistenz concentrirte Fibrinlösung, die beim Erkalten nicht gelatinirt, ist sehr geeignet, grössere dünne Platten und Häute von der Stärke einer Collodiumhaut darzustellen. Bringt man eine Anzahl Tropfen davon auf eine gereinigte Glasplatte, breitet sie dann durch Hin- und Herneigen der Platte so aus, dass eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht entsteht und überlässt solche dann bei vollkommen horizontaler Lage der Austrocknung, so kann man nach Verlauf einiger Stunden, bei dicker Schicht nach 8 — 12 Stunden, löst man mit dem Messer ringsum an den Rändern, die trockne Masse leicht als farblose zusammenhängende Haut oder Platte ablösen. Beim Trocknen wird die Substanz vorübergehend mattweiss, ist aber völlig trocken immer durchsichtig und klar, in dünner Schicht farblos, bei einiger Dicke jedoch gelblich und etwas matt. Die dünnen Häute besitzen einen solchen Zusammenhang, dass man sie ohne sie im Geringsten zu verletzen, in beliebiger Weise biegen und falten kann; sie zeigen sich gleich (durch Feilen) gepulvertem Fibrin stark electrisch, namentlich frisch dargestellt, indem sie sich begierig an Hände, Messer etc. anhängen; aber auch stärkere Platten sind so biegsam, dass sie sich wie Papier zusammenfalten und rollen lassen, ohne zu reissen; werden jedoch mit der

Zeit etwas spröde, so dass sie bei starkem Biegen brechen oder reissen. Dergleichen Häute lassen sich in fast beliebiger Grösse, frei von den kleinsten Rissen und Poren herstellen, doch ist es zur Gewinnung sehr dünner Häute nöthig, die syrupdicke Lösung mit starkem Spiritus etwas zu verdünnen.

In Kali oder Natron löst sich Maisfibrin leicht auf und bei sehr starker Verdünnung bis zum Gehalt von $0,_{1} — 0,_{15}$ pCt. Kalihydrat unverändert; Säuren zu dieser Lösung bis zu geringem Ueberschuss hinzugefügt, fällen es vollständig wieder aus (s. pag. 120); Metallsalze geben Niederschläge, welche mehr oder weniger von dem angewandten Metalloxyd enthalten.

In Ammoniak, selbst wenn dies sehr concentrirt ist, lösen sich nur Spuren davon; ebenso verhält es sich gegen Kalk- und Barytwasser und die Salze der Alkalien.

Von concentrirter Essigsäure, Eisessig, wird es in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, klar, mit gelblicher Färbung der Flüssigkeit gelöst und bei Zusatz von Kali oder Ammoniak mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder gefällt. Diese Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, ohne dass ein Niederschlag entsteht; auch die Auflösungen in verdünnter Essigsäure, die übrigens nur, wenn die Substanz sehr fein zertheilt ist, einwirkt und auch dann immer noch einen beträchtlichen Rückstand an Fibrin lässt, erscheinen etwas milchig trübe. Beim Verdampfen derselben im Wasserbade scheidet sich das Fibrin allmälig in Form zäher Häute ab und verliert hierbei seine Löslichkeit in concentrirter Säure, Kali und Weingeist.

Die essigsaure Lösung giebt mit Ferrocyankalium, besonders essigsaurem Blei, essigsaurem Kupfer und vielen andern Salzen weisse, käsig flockige, zu zähen Klümpchen zusammenballende Niederschläge von unverändertem Fibrin.

Concentrirte Salzsäure erzeugt nach längerer Einwirkung in der Kälte eine schwach bräunlich gefärbte, durch Wasser fällbare Lösung; violette oder blaue Färbung wurde nicht beobachtet.

In Schwefelsäurehydrat, wird es damit befeuchtet und erwärmt, löst es sich allmälig farblos auf; bei Zusatz von Wasser fällt ein Theil der Substanz aus, während ein andrer Theil gelöst bleibt. Auch von Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, wird es nach kurzem Kochen klar und mit

geringer gelbbrauner Färbung gelöst, die Lösung durch Wasser nicht getrübt. Bei Zusatz von etwas Kupfersalz und Kali bis zur stark alkalischen Reaction zeigen diese Lösungen eine sehr schön violette Farbe.

Salpetersäure von $1,_2$ sp. G. löst es selbst bei anhaltendem Kochen nur theilweise auf mit den für Proteinkörper charakteristischen Erscheinungen; Phosphorsäure, Wein- und Oxalsäure sind ohne bemerkenswerthe Einwirkung.

e. Verschiedenheit des Maisfibrins vom Pflanzenleim und Glutenfibrin des Weizens.

Nach den angegebenen Reactionen, dem gesammten Verhalten und der Elementarzusammensetzung des Maisfibrins kann kein Zweifel darüber sein, dass es ein von dem Pflanzenleim ganz verschiedener Körper ist, und mit diesem nur in einigen wenigen Eigenschaften übereinstimmt; es ist daher unmöglich, den in Weingeist löslichen Proteinkörper des Mais fernerhin als Pflanzenleim zu bezeichnen. Auch die Ansicht, dass derselbe ein Gemenge von Pflanzenleim und Casein sei, ist nicht begründet.

Dagegen gleicht es in den meisten seiner Eigenschaften dem Gluten-Fibrin des Weizens und der Gerste, ist aber auch von diesem verschieden in seinem Gehalt an Stickstoff, in dem Verhalten zu verdünnter Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, auch Salzsäure.

Demzufolge erscheint es mir angemessen, die dem Gluten-Fibrin nahe stehende, doch damit nicht identische Substanz statt durch den besondern Namen Zeïn durch die Bezeichnung Maisfibrin zu unterscheiden, sofern eine solche Unterscheidung überhaupt für nothwendig erachtet wird. Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung zwischen Gluten- und Maisfibrin, welchem letztern das Fibrin der Gerste fast gleich ist, ergiebt sich aus folgender Uebersicht:

	Fibrin		
	aus Weizen,	Gerste,	Mais.
C	54,31	54,55	54,69
H	7,18	7,27	7,51
N	16,89	15,70	15,58
S	1,01	22,48	0,69
O	20,61		21,53

f. Zersetzungsprodukte des Fibrins beim Kochen mit Schwefelsäure.

Bei der Zersetzung durch Kochen mit Schwefelsäure wurde an krystallisirbaren Substanzen erhalten: Tyrosin, Leucin, Glutamin- und Asparaginsäure und zwar gaben 53 Grm. lufttr. Fibrin:

Tyrosin	1,72 Grm.	=	3,2 pCt.
Leucin	3,74 „	=	7,05 „
(do. sehr unrein) .	5,42 „	=	10,2 „
Glutaminsäure .	5,32 „	=	10,0 „
Asparaginsäure .	0,76 „	=	1,43 „

3. Die in Kaliwasser lösliche Proteinsubstanz.

Aus dem mit warmem Spiritus erschöpften und möglichst stark ausgepressten Maispulver, löste Kaliwasser in reichlicher Menge angewandt bei der Temperatur von 8° C. innerhalb 24 Stunden eine nicht beträchtliche Menge Substanz, die durch Essigsäure käsig-flockig gefällt wurde und das Ansehen, wie auch die Zusammensetzung eines dem Conglutin ähnlichen Körpers zeigte; 3000 Grm. Maispulver gaben davon 15 Grm. = 0,5 pCt. Die Zusammensetzung fand ich:

		Aschefrei ber.
C . .	50,35	51,41 pCt.
H . .	7,05	7,19 „
N . .	17,36	17,72 „
O + S	23,17	23,68 „
Asche	2,07	—

Der Hafer.

Ueber die Proteinstoffe dieser Frucht hat ebentalls Hr. Dr. Kreusler im Laboratorium der Versuchsstation zu Poppelsdorf eine etwas ausführliche Untersuchung angestellt und sind die hauptsächlichsten Ergebnisse derselben nachfolgend zusammengestellt.

Die älteren Untersuchungen von Norton*) und Johnston führen Avenin, wie es Johnston benannte, als einen dem Hafer eigenthümlichen Proteinkörper auf. Es soll sich dieser Körper nach Norton dem Legumin ähnlich verhalten, während die Resultate seiner Analysen gegen die Identität beider Substanzen sprechen. Nächstdem wird noch „Glutin“ als Bestandtheil des

Hafers erwähnt, ohne jedoch Näheres über Zusammensetzung und Eigenschaften desselben anzugeben.

Die Untersuchungen Norton's geben kein ganz klares Bild von dem Sachverhalt. Die Analysen weichen erheblich von einander ab und diese, so wie die angewandten Darstellungsmethoden berechtigen zu dem Schluss, dass er es nicht mit reinen Substanzen, sondern mit Gemengen von wechselnder Zusammensetzung zu thun hatte.

v. Bibra**) bezeichnet das Avenin als „Pflanzenleim mit Legumin"; dabei fand v. Bibra für diesen Pflanzenleim den auffallend niederen Stickstoffgehalt von 15 pCt., woraus hervorgeht, dass er ebenfalls nicht hinreichend reine Substanzen dargestellt und analysirt hat.

Die Arbeiten von Kreusler haben nun dargethan, dass im Hafer allerdings Pflanzenleim und Legumin in beträchtlicher Menge enthalten sind, wie schon von Norton und von v. Bibra vermuthet wurde, diese beiden Körper aber sowohl nach Zusammensetzung, als auch in einigen Eigenschaften nicht vollkommen mit den entsprechenden Substanzen des Weizenklebers und der Hülsenfrüchte übereinstimmen.

Da Hafermehl ebensowenig wie Mehl von Gerste und Mais mit Wasser zum Teig angerührt beim Auswaschen mit Wasser einen Rückstand von Kleber giebt, sondern sich in eine dünne breiige Masse verwandelt, so muss auch beim Hafer die Abscheidung von Proteinstoffen durch Behandlung mit Lösungsmitteln bewirkt werden, welche wesentlich nur diese lösen, die Stärke aber, wie verschiedene andere Bestandtheile der Samen ungelöst zurücklassen. Durch eine Reihe von Vorversuchen war nun ermittelt worden, dass auch hier die Behandlung mit kaltem oder heissem Spiritus, ferner mit Kaliwasser bei niederer Temperatur sowohl bei den frischen, als auch bei den mit Spiritus ausgekochten Samen die besten Dienste leisten; aus der spirituösen Auflösung gewinnt man hauptsächlich den Pflanzenleim, aus der andern dagegen das Legumin des Hafers.

Zu allen Darstellungsversuchen wurde geschälter Hafer, gröblich gepulvert, verwandt.

*) Pharmaceut. Centralblatt 1847, p. 484; 1848, p. 241; vergl. ferner Will, Jahresberecht 1847—1848, p. 1848.

**) „Die Getreidearten und das Brot", p. 323.

a. Pflanzenleim (Haferleim).

1. Weingeist löst schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen davon auf; ein Versuch mit 1 Kilo Hafer, welcher zweimal nach einander mit je 3 Liter Spiritus von 80 pCt. Tr. bei Zimmerwärme behandelt war, gab eine Lösung, aus welcher bei fractionirter Concentration Niederschläge, wesentlich nur aus einem dem Pflanzenleim ähnlichen Körper bestehend, erhalten wurden. Nach wiederholtem Auflösen in heissem Weingeist und Fällen durch Erkalten zeigten sie einen Gehalt an Stickstoff von $16{,}_{22}$ pCt. und als sie darnach in sehr verdünnter Essigsäure gelöst fractionirt gefällt waren, in der 1. Fällung $16{,}_{0}$, in der 2. Fällung $16{,}_{51}$ pCt. N, ihrem gesammten Verhalten nach konnten die Substanzen nur für Gliadin, oder einem diesem nahestehenden Körper, gemischt mit noch geringen Mengen andrer Materien angesehen werden.

2. Um grössere Mengen davon zu erhalten, wurden $2^1/_2$ Kilo Hafer zweimal nacheinander mit je 5 Liter Spiritus von 80 pCt. Tr. bis nahe zum Sieden erhitzt, einige Zeit digerirt, die erhaltenen Lösungen abfiltrirt und der Rückstand ausgepresst.

Die Lösung durch Destillation concentrirt, bis der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt war, schied darnach beim Erkalten innerhalb 24 Stunden eine zähflüssige durchscheinende Masse von bernsteingelber Farbe ab, die wie in allen ähnlichen Fällen reichlich Fett enthielt. Nachdem sie mit absolutem Alkohol entwässert, mit Aether alles Fett ausgezogen und nach Entfernung des Aethers mit absolutem Alkohol über Schwefelsäure getrocknet war, betrug ihr Gewicht 30 Grm., $1{,}_{2}$ pCt. des Hafers, und enthielt $15{,}_{36}$ pCt. N.

Diese lockere, krümliche, leicht zerreibliche Substanz von gelblichweisser Farbe wurde nun zur Reinigung mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, wobei der grössere Theil sich leicht löste, ein Theil jedoch, der auch in Spiritus nicht vollkommen löslich war, ungelöst blieb und nach vollständigem Trocknen den Gehalt an N von $14{,}_{81}$ pCt. zeigte.

Die essigsaure Lösung gab bei partiellem Zusatz von sehr verdünnter Kalilauge, bis sie zuletzt völlig neutral war, 3 Fällungen, von denen jedoch die dritte und letzte sehr unbedeutend war und nicht weiter berücksichtigt wurde; die 1. und 2. Fällung hatten in bekannter Weise getrocknet die Zusammensetzung:

	1.	2.
C . .	—	53,41
H . .	—	7,15
N . .	16,99	17,14

und wurden, da sich nur geringe Unterschiede ergeben hatten, zusammen, wiederholt in 60 procentigem Weingeist gelöst und gefällt.

Sie lösten sich darin bei gelindem Erwärmen leicht und vollständig auf mit bräunlichgelber Farbe und schieden sich beim Erkalten als zähe, firnissartige, fadenziehende, gegen die Glaswände gerieben stark seidenglänzende Masse ab, die bei Behandlung mit absolutem Alkohol farblos wurde und zu einer festen krümlichen Substanz erstarrte. Um jedoch einen Gehalt an Essigsäure, welcher, da aus noch saurer Lösung gefällt worden war, möglicherweise darin vorhanden sein konnte, zu beseitigen, wurde nochmals in verdünnter Säure gelöst und durch Kali, bis die Flüssigkeit ganz neutral war, gefällt, der Niederschlag wieder in 60 procentigem Weingeist gelöst und durch Zusatz von grösseren Mengen Alkohol wieder gefällt. (Subst. A.) Da die Substanz in Weingeist von 60 pCt. Tr. in der Kälte nicht völlig unlöslich ist, ebenso aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol nicht vollständig abgeschieden wird, so wurden die sämmtlichen weingeistigen Mutterlaugen vereinigt abdestillirt und aus dem Destillationsrückstande durch Erkaltung der gelöst gebliebene Antheil B gefällt.

Die Analyse ergab für A und B fast gleiche Zusammensetzung, denn es wurde gefunden:

	A.		B.
	1.	2.	
C . .	52,94	—	53,12
H . .	7,71	—	8,15
N . .	17,28	17,30	17,20

Beide Präparate wieder vereinigt, wurden nun noch dreimal in geringen Mengen Weingeist von der angegebenen Stärke aufgelöst und durch Erkaltung gefällt, wornach sich denn die Substanz mit allen den oben schon näher bezeichneten Eigenschaften ergab und wie folgt zusammengesetzt war:

	1.	2.*)	3.	4.	5.	Mittel
C . .	52,94	52,54	—	—	—	52,59
H . .	7,58	7,65	—	—	—	7,65
N . .	—	—	17,71	—	—	17,71
S . .	—	—	—	1,71	1,61	1,66
O . .	—	—	—	—	—	20,39
						100,00

*) Bei der Analyse 2 war, um die in den Verbrennungsprodukten enthaltene schweflige Säure abzuscheiden, zwischen Kaliapparat und Chlorcalcium ein Röhrchen mit Bleihyperoxyd eingeschaltet worden; die Resultate dieser Verbrennung wurden als massgebend angesehen.

Beziehungen dieser Substanz zum Gliadin des Weizenklebers und Eigenschaften derselben.

Ihrer Zusammensetzung nach gleicht diese Substanz am meisten dem Gliadin, von dem sie sich jedoch durch einen Mindergehalt an N und einen beträchtlich höhern Gehalt an Schwefel und Wasserstoff unterscheidet:

	Gliadin aus Weizenkleber	Leim des Hafers
C	52,60	52,59
H	7,00	7,65
N	18,06	17,71
S	0,85	1,66
O	21,49	20,39

Die Gehalte an Schwefel stehen demnach fast genau in dem Verhältniss wie 1 : 2 und ist der Leim des Hafers die schwefelreichste Proteinsubstanz der Pflanzensamen oder Pflanzen überhaupt, welche bis jetzt aufgefunden wurde. Die Menge von 1,66 pCt. Schwefel kommt der im thierischen Eiweiss gefundenen sehr nahe; doch sind beide Materien in ihren Eigenschaften so verschieden von einander, dass man sie als ganz verschiedene Körper ansehen muss.

Die grosse Aehnlichkeit des Haferleims mit dem Gliadin giebt sich auch in der beinahe völligen Uebereinstimmung der wichtigsten Reactionen zu erkennen.

Der Haferleim schmilzt schon bei gelindem Erhitzen, bläht sich dann stark auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

In kaltem Wasser nur wenig löslich, löst er sich beim Kochen damit in merklicher Menge, so dass das Wasser stark schäumend wird, sich beim Erkalten stark trübt und langsam eine zähschleimige oder firnissartige Substanz abscheidet.

Sehr leicht löst er sich in Wasser, dem geringe Mengen Kali, Natron, Ammoniak, Kalk- und Barytwasser, Essigsäure oder Salzsäure zugesetzt worden sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf und scheidet sich aus diesen Lösungen, wenn von den geeigneten Reagentien so viel zugefügt wird, dass die Flüssigkeit neutral ist, unverändert wieder ab. Erwärmung der alkalischen Lösungen bewirkt Zersetzung, die durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei Zusatz einer Säure angezeigt ist.

Gesättigte Lösung von Weinsäure löst beim Erwärmen leicht und völlig klar auf, wogegen Oxalsäure auch bei längerem Kochen nur wenig einwirkt.

Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, giebt beim Kochen eine farblose Lösung, welche durch Wasser nicht getrübt wird. Ebenso ist die Lösung in concentrirter Salzsäure fast farblos, während Gliadin eine bläulich gefärbte Flüssigkeit giebt. Gegen Salpetersäure von $1,_2$ spec. Gew. und Phosphorsäure verhält sich die Substanz wie Gliadin.

Aus alkalischen Lösungen des Leims entstehen bei Zusatz vieler Metallsalze schleimig-flockige, gefärbte oder farblose Niederschläge, die geringe Mengen der angewandten Metalloxyde enthalten. Ferrocyankalium erzeugt darin nur bei stärkerem Zusatz einen, in Wasser jedoch löslichen, Niederschlag. Die Lösungen in verdünnter Essigsäure werden durch viele Salze ebenfalls gefällt, doch scheidet sich hierbei unveränderte Substanz ab, die in Salzlösungen viel weniger sich löst, als in freien Säuren oder Alkalien. —

Die Löslichkeit in Weingeist ist am grössten bei einem Alkoholgehalt des letztern von 50—70 pCt. Tr. ($0,_{933}$ — $0,_{912}$ sp. G.) und nimmt bei Zunahme des Gehalts an Wasser oder Alhohol ab; beim Erwärmen jedoch lösen auch schwächerer und stärkerer Weingeist leicht auf, die Substanz beim Erkalten mehr oder weniger consistent wieder abscheidend. Kalt concentrirte Lösungen werden sowohl durch Zusatz von Wasser, als auch durch Alkohol gefällt; sie haben immer eine gelbbräunliche Farbe.

Lässt man eine concentrirte weingeistige Lösung über Schwefelsäure oder an der Luft eintrocknen, so bleibt der Leim als durchsichtiger, spröder, gelblich gefärbter Ueberzug zurück, der von vielen Rissen durchzogen ist, sich aber nicht von selbst von der Unterlage ablöst, doch weniger fest daran haftet als Gliadin des Weizens.

Mit Alkohol entwässert und dann getrocknet ist diese Substanz, wie schon oben erwähnt wurde, gelblichweiss, etwas spröde, doch leicht zerreiblich und von erdigem Ansehen; Gliadin des Weizens ist in diesem Zustande dichter und besitzt einen höhern Grad an Zähigkeit.

Die Millon'sche Eiweissreaction giebt der Leim sehr schön, die Färbung bei Zusatz von Kupfersalz zur alkalischen Lösung

erscheint jedoch weniger intensiv als bei andern Proteinstoffen.

b. Legumin.

Ein zweiter von Kreusler dargestellter Proteinkörper wurde aus mit Kaliwasser bereiteter Lösung von frischem, oder von bereits mit kaltem oder heissem Spiritus extrahirtem Hafer erhalten. Die Resultate waren ungeachtet der Verschiedenheit des Materials in der Hauptsache dieselben, nur ergab Hafer, der zuvor mit Spiritus behandelt war, etwas weniger, dafür aber reinere Substanz, als frischer Hafer.

Die Methoden der Gewinnung dieser Substanz sind dieselben, welche zur Darstellung von Gluten-Casein aus Roggen und von Legumin aus Hülsenfrüchten angewandt worden sind.

Gestossener Hafer zeigt mit viel Wasser zum dünnen Brei angerührt, eine stark saure Reaction, zu deren Aufhebung in einem Versuch mit 750 Grm. 3 Grm. Kalihydrat erforderlich waren. Erst nachdem dieser Zusatz erfolgt und ein geringer Ueberschuss an Kali zugefügt ist bei einer Verdünnung, dass 1 Liter Flüssigkeit 1 Grm. freies Kalihydrat enthält, lösen sich beträchtliche Mengen an Proteinstoffen auf, in reinem Wasser nur unerhebliche Quantitäten. Ganz ähnlich verhält es sich, wenn eine Behandlung mit heissem oder kaltem Spiritus vorausgegangen ist, nur wird in diesem Falle um so weniger gelöst, sobald zum Sieden erhitzt war und je länger die Zeit der Einwirkung bei Siedehitze währte.

Bezüglich der Einzelheiten bei der Darstellung kann auf die Detailangaben bei Legumin und Gluten-Casein aus Roggen verwiesen werden.

Nach diesem Verfahren erhielt Kreusler die Substanzen in locker zusammenhängenden, leicht zerreiblichen Stücken von erdigem Ansehen und weisser, etwas ins Graue spielender Farbe und zwar gaben:

1) 750 Grm. Hafer mit 5 Liter Wasser und 3 Grm. Kalihydrat bei sehr niederer Temperatur extrahirt, — 40 Grm. trockne Subst. = $5_{,3}$ pCt.

2) 1000 Grm. Hafer, zuvor mit kaltem Spiritus behandelt, mit 4 Liter Wasser und 4 Grm. Kalihydrat — 45 Grm. tr. Subst. = $4_{,5}$ pCt.

3) 2500 Grm, mit heissem 80procentigem Spiritus behandelt, mit 8 Liter Wasser und 10 Grm. Kalihydrat — 90 Grm. trockne Subst. = $3_{,6}$ pCt.

Da alle diese Präparate noch etwas Stärke enthielten, so wurden sie, jedes für sich, nochmals in Kaliwasser (mit 1 Grm. Kalihydrat pr. Liter) bei niederer Temperatur, wobei sie sich, unter häufigem Umschütteln, nach kurzer Zeit lösten, wieder aufgelöst, und die geringe Menge Stärke durch Decantiren in der Kälte, abgeschieden; die gelbbräunlichen Lösungen klärten sich hierbei fast vollständig, wurden dann vom Bodensatz mit dem Heber abgezogen und mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt. Die käsig-flockigen Niederschläge, welche sich dabei bildeten, sind in bekannter Weise gesammelt, gereinigt und getrocknet worden und zeigten die frühere Beschaffenheit. Als Zusammensetzung derselben wurde gefunden:

	Präp. 1.	2.	3.
C . .	51,25	—	50,63
H . .	7,90	—	7,86
N . .	16,56	16,74	17,28
S . .	0,94	—	—
O . .	—	—	—
Asche	1,61	—	1,85

mit Phosphorsäure 1,36 pCt.

woraus sich bei Berechnung auf asche- und phosphorsäure-freie Substanz ergiebt:

C . .	52,09	—	51,58
H . .	8,03	—	8,01
N . .	16,83	—	17,61
S . .	0,96	—	22,80
O . .	22,09	—	

Bei so geringer Uebereinstimmung in der Zusammensetzung musste eine weitere Reinigung der Präparate durch Auskochen mit 60 grädigem Spiritus versucht werden, da sich zeigte, dass dieser aus 1, wie aus 3 noch merkliche Mengen Substanz auflöste, und wurde dies Auskochen so lange fortgesetzt, bis der Weingeist nichts mehr aufnahm. Die Menge der gelösten Substanz war zwar nicht beträchtlich und reichte zur nähern Untersuchung nicht aus, doch zeigten die ausgekochten Rückstände, die völlig unlöslich in Kali und Essigsäure geworden waren, sehr nahe die gleiche Zusammensetzung. Denn es wurde gefunden:

	Präp. 1.				3.				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C . .	50,73	—	—	—	50,97	50,91	—	—	—
H . .	7,39	—	—	—	7,16	7,35	—	—	—
N . .	—	17,07	—	—	—	—	16,72	—	—
S . .	—	—	0,84	—	—	—	—	0,72	—
Asche	—	—	—	1,30	—	—	—	—	1,82

Mithin für aschefreie Substanz:

	1.	3.	Mittel
C . .	51,40	51,85	51,63
H . .	7,49	7,49	7,49
N . .	17,29	17,03	17,16
S . .	0,85	0,73	0,79
O . .	22,97	22,90	22,93

Da eine Auflösung dieses Legumins in Kaliwasser mit vielen Metallsalzen flockige, Metalloxyd enthaltende Niederschläge giebt, unter Anderm auch mit Kupferoxydsalzen, so stellte ich eine Kupferoxydverbindung in der Art dar, dass zur Auflösung so lange abwechselnd kleine Mengen von Kupfervitriollösung und Kalilauge hinzugefügt wurden, bis sich ein tiefblauer Niederschlag gebildet hatte und dieser sich noch völlig klar mit tiefblauvioletter Farbe in überschüssigem Kali auflöste. Derselbe abfiltrirt, völlig rein gewaschen und mit Alkohol entwässert, dann über Schwefelsäure getrocknet, war eine lockere blaugrüne Substanz, welche folgende Zusammensetzung hatte:

		Hieraus berechnet für das Legumin.
C . .	43,66	51,30
H . .	5,80	6,84
N . .	14,39	16,91
O + S	21,25	24,98
CuO	13,53	
P_2O_5	1,37	

Die aus der Kupferverbindung berechnete Zusammensetzung, (berechnet unter Abzug des CuO, der Phosphorsäure nebst geringen Mengen andrer Aschenbestandtheile, zusammen 14,09 pCt. der Substanz), welche neben die der erstern gestellt wurde, lässt eine sehr nahe Uebereinstimmung mit dem Legumin der Hülsenfrüchte hervortreten:

	Legumin	
	aus Hafer.	aus Erbsen, Wicken etc.
C . .	51,30	51,48
H . .	6,81	7,02
N . .	16,91	16,77
O . .	24,19	24,33
S . .	0,79	0,40

Doch ist der Gehalt an Schwefel in ersterem doppelt so hoch, als in letzterem und gleicht das Haferlegumin hierin dem in den Getreidearten enthaltenen Pflanzen-Casein, das ich Gluten-Casein genannt habe.

Die Untersuchungen von Norton ergaben für ein Präparat, dargestellt aus bereits mit Wasser ausgezogenem Hafer durch Auflösen in Ammoniak, und Fällung aus dieser Lösung mit Essigsäure, nachdem es mittelst Alkohol und Aether, die viel Fett auflösten, von Fett befreit war, im Mittel die Zusammensetzung:

		Nach Abzug der Asche
C . .	51,37	51,82
H . .	6,80	6,86
N . .	16,24	16,39
O . .	22,64	22,82
S . .	1,10	1,11
Phosphor	0,99	1,00
Asche	0,86	—

Aus dieser einen Analyse sowohl, wie aus den übrigen, die Norton mittheilt, geht hervor, dass die untersuchten Substanzen noch nicht sehr rein waren und namentlich noch grössere Mengen an dem Pflanzenleim des Hafers enthalten mussten. Phosphor, der als näherer Bestandtheil mit aufgeführt wird, ist nur in der Verbindung als Phosphorsäure darin enthalten, die von mir und Dr. Kreusler zu den Aschenbestandtheilen gerechnet worden ist.

Das Verhalten der von Kreusler dargestellten Substanz entspricht dem des Legumins und des Gluten-Caseins, mit welchem letztern es am meisten übereinstimmt. Es ist unlöslich in kaltem*) und heissem Wasser, quillt aber beim Kochen mit Wasser stark auf und wird unlöslich in Säuren und ver-

*) Beim Auswaschen der oben erwähnten Kupfer-Verbindung ergab sich jedoch eine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, da die Waschwässer Spuren der Substanz enthielten.

dünnten Alkalien; in mit Essigsäure angesäuertem Wasser bildet es darnach eine durchscheinende, sehr voluminöse Gallerte. In alkalischem, oder Salzsäure, Essigsäure enthaltendem Wasser löst es sich langsam, aber vollständig auf und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz der geeigneten Reagentien unverändert gefällt Ebenso löst Weinsäure beim Erhitzen vollständig; Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt giebt beim Kochen eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt; concentrirte Salzsäure löst die getrocknete Substanz langsam zu einer unrein röthlichblauen Flüssigkeit.

Die essigsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium gefällt, doch auch durch viele andre Salze. Basisch phorphorsaure Alkalien geben eine trübe Auflösung.

Unlöslich, wie oben schon angeführt wurde, wird dies Legumin auch beim Kochen mit Weingeist und zwar um so schneller, je höher der Siedepunkt des letztern ist.

Im Hafer finden sich demnach:

1) Ein sehr schwefelreicher Pflanzenleim-(Gliadin), jedoch in verhältnissmässig geringer Menge,
2) Pflanzen-Casein, von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Legumins, jedoch mit dem Schwefelgehalt und den Löslichkeitsverhältnissen des Gluten-Caseins; es ist in beträchtlicher Menge darin enthalten und bildet den vorwiegenden Bestandtheil unter den Proteinstoffen des Hafers. In Folge dieses hohen Gehalts an Casein erscheint diese Samenart den Hülsenfrüchten (Erbsen etc.) sehr ähnlich.

Rückblick

auf einige der bei Untersuchung der Eiweisskörper der Getreidesamen erhaltenen Resultate.

Die Getreidesamen sind nicht nur in Bezug auf die Menge, sondern auch auf die Natur und Eigenschaften der Eiweisskörper unter einander verschieden; die Eigenthümlichkeiten, welche sie an sich und bei ihrer Verwendung zeigen, hängen damit eng zusammen, in höherem Grade, als mit der Verschiedenheit der übrigen in ihnen enthaltenen Bestandtheile.

Als Eiweisskörper, welche in leicht löslicher Form darin überhaupt vorkommen, müssen bezeichnet werden:

1) Eiweiss: Pflanzeneiweiss oder Pflanzenalbumin.
2) a. Gliadin oder Pflanzenleim
   b. Mucedin
   c. Gluten-Fibrin
   } (Kleber-Proteinstoffe)
3) a. Gluten-Casein
   b. Legumin
   } Pflanzen-Casein.

Diese Körper sind sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften mehr oder weniger verschieden von einander. Die Gehalte an C schwanken von $51_{,0}$ pCt. (Gluten-Casein aus Speltkleber) — $54_{,7}$ pCt. (Maisfibrin), die Gehalte an N von $15_{,6}$ — $18_{,3}$ pCt.; im Allgemeinen entspricht einem höhern Gehalt an C ein geringerer an N und umgekehrt.

Einige in verschiedenen Samenarten vorkommende Proteinkörper zeigen, aus diesen in möglichst grosser Reinheit dargestellt, nicht genau dieselbe Zusammensetzung und weichen dann namentlich die Gehalte an Stickstoff und Schwefel von einander ab. So zeigt Glutenfibrin:

aus Weizen	Gerste	Mais
$16_{,89}$	$15_{,70}$	$15_{,58}$ pCt. Stickstoff

und Pflanzenleim:

aus Weizen	Hafer
$0_{,85}$	$1_{,66}$ pCt. Schwefel.

Diese Veränderlichkeit desselben Körpers scheint insofern eine gewisse Grenze und Constanz zu haben, als es gegenüber dem höhern Gehalt an N oder S immer nur einen wenig schwankenden geringeren giebt. Der Charakter der Substanz bleibt hierbei im Allgemeinen unverändert, obgleich die N- oder S-reichere und -arme Form in einzelnen ihrer Eigenschaften nicht vollständig übereinstimmen.

Die N-reiche und N-arme Form eines Proteinkörpers wird aber auch in derselben Getreideart gefunden und wurde dies Vorkommen bei dem Weizen für Fibrin und Mucedin, deren N-arme Modification in den stickstoff- und kleberarmen Weizen allgemein verbreitet zu sein scheint, mit einiger Sicherheit nachgewiesen. Das Gluten-Casein der verschiedenen Weizenarten ist im Gehalt an C nicht constant, im N-Gehalt aber nur wenig veränderlich.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse sind die Eiweisskörper der Getreidesamen zu unterscheiden als:

1) In Wasser löslich: Eiweiss, Mucedin und Gliadin (letzteres in der Kälte nur sehr wenig löslich).
2) In Weingeist löslich: Pflanzenleim oder Gliadin, Mucedin und Glutenfibrin.
3) In alkalischem Wasser löslich, unlöslich in reinem Wasser und nur sehr wenig löslich in Weingeist: Gluten-Casein und Legumin.

Im wässrigen Zustande erhitzt oder mit Wasser gekocht coaguliren sie und gehen gleich dem Eiweiss in eine unlösliche Modification über, oder sie zersetzen sich in eine unlösliche und lösliche Substanz oder lösen sich theilweise unverändert auf; wie Pflanzenleim und Mucedin.

Demnach enthalten alle Gebäcke aus Mehl oder Schrot von Getreide die Proteinstoffe grösstentheils in unlöslicher Modification und als lösliche nur etwas Pflanzenleim (Weizen und Hafer) und Mucedin oder Zersetzungsprodukte der Proteinkörper; Abkochungen von Getreidesamen können daher ebenfalls nur diese oder einen dieser löslichen Körper enthalten.

Die Löslichkeit in Wasser wird durch sehr geringe Zusätze von vielen organischen und einigen Mineralsäuren, so wie auch Alkalien und theilweise auch Kalk- und Barytwasser sehr bedeutend gesteigert; dagegen durch Zusatz von Neutralsalzen meist sehr vermindert, wenigstens bei niederer Temperatur des Wassers.

Dieser Einfluss der Neutralsalze kommt schon bei Behandlung

des Mehls oder der Samen, welche wie bekannt ein Gemisch von neutralen und basisch phosphorsauren Salzen enthalten, mit Wasser einigermassen zur Geltung; wäre das Verhältniss der Aschenbestandtheile der Samen zu einander dem der Hülsenfrüchte ähnlich, so würden grössere Mengen der Eiweisssubstanzen in Lösung gehen und beim Weizen z. B. wäre die Auswaschung von Kleber theilweise unmöglich.

Die sogenannten sauren Salze verschiedener organischer Säuren (z. B. Wein-, Aepfel- und Citronensäure) erhöhen die Löslichkeit.

Der Weizen enthält ein Gemisch aller der obengenannten Protreinkörper, — ausgenommen Legumin; — davon sind meist $^3/_4$ bis $^5/_6$ ihrer Menge durch Auswaschen des Mehlteigs mit Wasser in Form von Kleber, dessen Eigenschaften sich mit dem quantitativen Verhältniss der Bestandtheile mehr oder weniger ändern, abzuscheiden. Da der Pflanzenleim auf den Zusammenhang der einzelnen Theilchen der Proteinstoffe einen sehr wesentlichen Einfluss ausübt, so hat eine sehr beträchtliche Verminderung desselben in einem Weizen die Folge, dass diese Abscheidung von Kleber schwierig wird, oder gar nicht mehr eintritt.

Die andern Getreidearten enthalten nur einige oder wie der Mais nur einen der im Weizenkleber vorkommenden Proteinkörper

Dem Weizen am nächsten steht die Gerste; sie enthält aber keinen Pflanzenleim und giebt keinen Kleber. Der Mais ist reich an Fibrin, das dem Korn eine hornartige Zähigkeit ertheilt, enthält ausserdem nur Eiweiss und wenig Legumin, keinen Pflanzenleim und bildet ebenfalls keinen Kleber.

Im Roggen wurde nur Mucedin, nebst wenig Fibrin, dann Gluten-Casein und Eiweiss gefunden, kein Pflanzenleim; Kleber bleibt beim Auswaschen im Tuche gewöhnlich nur in sehr geringer Menge und von einer Beschaffenheit zurück, die der des Weizenklebers sehr wenig gleicht; die Menge der unlöslichen Proteinsubstanz ist im Roggen grösser als bei Gerste, Hafer und Mais.

Der Hafer unterscheidet sich von allen Getreidearten durch seinen hohen Gehalt an Legumin, das in bedeutender Menge daraus dargestellt werden kann; der Gehalt an Pflanzenleim ist nicht bedeutend und ist dieser nicht ganz identisch mit dem des Weizens. Die eigenthümliche Zusammensetzung des Hafers stellt ihn den Hülsenfrüchten näher, als den Getreidearten; Bildung von Kleber kann bei demselben nicht stattfinden.

Die allgemein übliche Bezeichnung „Kleber“ für die Eiweisskörper der Getreidearten kann nur in diesem Sinne, nicht aber so verstanden werden, dass alle Getreidearten das eigenartige Gemisch von Proteinstoffen, das in dem Mehl der Weizenarten vorkommt und Gluten oder Kleber genannt wurde, enthalten.

Während sich aus dem Weizen fast die ganze Menge der darin enthaltenen Eiweisskörper in löslicher Form unzersetzt und unverändert darstellen lässt, findet man in den übrigen Samenarten einen grössern oder geringern Theil unlöslich in den sonst zur Auflösung der Proteinkörper anwendbaren Lösungsmitteln; da sie sich in Folge dessen jeder Untersuchung entziehen, so kann nur angenommen werden, dass sie wesentlich aus Eiweiss oder Casein bestehen, das durch Beimischung von andern (stickstofffreien) Körpern unlöslich geworden ist.

Von andern Eiweisskörpern sind namentlich die in Weingeist löslichen der Getreidesamen auch noch durch die Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure, wobei sie beträchtliche Mengen Glutaminsäure ($C_5 H_9 N O_4$) und geringe Mengen Asparaginsäure ($C_4 H_7 N O_4$) geben, verschieden.

Zweite Abtheilung.

Die Proteinstoffe des Buchweizens, der Hülsenfrüchte und einiger Oelsamen.

Die Hülsenfrüchte, der Buchweizen und die Oelsamen unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den Getreidesamen, dass sie keine in Weingeist löslichen Proteinstoffe (Kleberproteinstoffe), dagegen grössere Mengen von Pflanzencasein, das als Conglutin und Legumin, beide in Schwefel- reicherer und ärmerer Verbindung und oft zu einer beträchtlichen Quantität löslich in Wasser darin vorkommt, enthalten, neben diesem nur Eiweiss und bei einigen Samen eine Proteinverbindung, die weniger C und mehr N enthält, als Legumin und Conglutin.

In einigen der Samen finden sich ausser den Eiweisskörpern aber auch stickstoffreiche Substanzen ganz andrer chemischer Natur als diese (Wicken und Lupinen), in andern — bittere Mandeln, Ricinusssamen und Wicken — grössere oder geringere Mengen von Amygdalin; verschiedene von ihnen sind verhältnissmässig reich an organischen Säuren, durch welche die Löslichkeit des Pflanzen-Caseins in Wasser vermindert wird.

Die Lupinen enthalten den grössten Theil der Proteinsubstanzen in Form des sogenannten Klebermehls, als Proteinkörner (Aleuron), die Ricinussamen als Krystalloide.

In den Hülsenfrüchten und Oelsamen ist das Verhältniss der Aschenbestandtheile zu einander und auch die absolute Menge derselben verschieden von dem Verhältniss und der Menge in den Getreidesamen; die Phosphorsäure existirt darin, nach der Zusammensetzung der Asche, nur in Form basisch phosphorsaurer Salze, von denen das Kalisalz in verhältnissmässig bedeutender Menge zugegen

und von wesentlichem Einfluss ist bei der Auflösung des Caseins in Wasser.

Die absolute Menge der Proteinstoffe ist in den Hülsenfrüchten und Oelsamen in der Regel sehr bedeutend grösser, als in den Getreidesamen; in den gelben Lupinen beträgt dieselbe meist mehr als $^1/_3$ ihres Gewichts.

I. Aeltere Untersuchungen über Pflanzen-Casein.

Die verhältnissmässig zahlreichen Untersuchungen der von Einhof im Jahre 1805 in Erbsen, Bohnen und Linsen zuerst aufgefundenen Proteinsubstanz, welche von Braconnot: Legumin, später von J. v. Liebig: Pflanzen-Casein genannt wurde, hatten so wenig übereinstimmende Resultate ergeben, insbesondere für den Gehalt an C und N, dass es beinahe unmöglich erscheinen musste zu bestimmen, welche Zusammensetzung diesem Körper eigentlich zukommt.

Dumas und Cahours, welche den in süssen und bittern Mandeln, in Pflaumen- und Aprikosenkernen, in Haselnüssen und im weissen Senf enthaltenen Proteinkörper mit zum Legumin rechnen und mit diesem für identisch halten, fanden, nimmt man das Mittel sämmtlicher von ihnen veröffentlichten Analysen, die Zusammensetzung:

C . .	50,73
H . .	6,76
N . .	18,44
O . .	24,07

erwähnen aber nirgends einen Gehalt an Schwefel und Phosphor. Keinem der andern Forscher hat es glücken wollen, eine gleich grosse Uebereinstimmung nicht nur der einzelnen Resultate unter sich, sondern auch der Analysen von Präparaten verschiedener Samen zu erzielen; sie erhielten vielmehr zum Theil beträchtlich grössere Mengen an C und H, — wie Rochleder, Scherer, Jones, Noad — und alle erheblich geringere Mengen an N, die Präparate aus Mandeln ausgenommen; nur Rüling, Norton, Varrentrapp und Will fanden für Bohnen- und Erbsencasein den Gehalt an C gleich dem von Dumas und Cahours angegebenen.

Schwefel und Phosphor (resp. Phosphorsäure) wurden nur von einigen Chemikern bestimmt, — Schwefel von Rüling, Löwenberg, Norton und Völcker, Phosphor oder Phosphorsäure von letzteren beiden, — ebenfalls mit wechselnden, wenn auch weniger verschiedenen Resultaten. Die Meinung, dass die Substanz Phosphor ausser als Phosphorsäure auch in organischer Verbindung enthalte wurde übrigens nur von wenigen Chemikern getheilt.

Rochleder bereits hebt die Verschiedenheit des Legumins der Erbsen etc. von dem aus süssen und bittern Mandeln dargestellten, von Dumas und Cahours näher untersuchten Körper hervor und hält denselben für eine eigenthümliche Proteinsubstanz; diese Meinung wird durch die Untersuchungen von Norton unterstützt, resp. bestätigt. Da die unterscheidenden Merkmale nun von solcher Bedeutung sind, dass man dieser Meinung unbedingt beitreten und demnach Erbsen-Casein und Casein aus Mandeln für verschiedene Körper halten muss, so haben die Resultate der französischen Chemiker in Bezug auf Erbsen- Bohnen- etc. Legumin etwas Räthselhaftes an sich, wenigstens sind bis dahin keine Thatsachen ermittelt, die die Möglichkeit darbieten, dieselben auch nur annähernd zu deuten und mit andern Untersuchungen in Einklang zu bringen.

Auch für manche Eigenschaften des Pflanzen-Caseins findet man abweichende Angaben, wie z. B. für die Löslichkeit der reinen Substanz in Wasser und in verdünnter Essigsäure; obwohl die Angaben von J. v. Liebig fast allgemein als die richtigen angenommen wurden, so darf doch nicht übersehen werden, dass Dumas und Cahours bei den von ihnen dargestellten Präparaten Löslichkeit in Wasser und in verdünnter Essigsäure beobachtet haben.

Die Ermittlungen einiger Chemiker haben der Annahme allgemeine Geltung verschafft, dass der Proteinkörper der Leguminosen identisch sei mit dem Casein der Milch und von diesem in keiner Weise verschieden; wenn man aber die von Rüling, Norton, Varrentrapp und Will, Dumas und Cahours gefundenen Gehalte an Kohlenstoff nicht für unrichtig halten will, dann muss es schwierig scheinen, diese Ansicht noch aufrecht zu erhalten, da man doch Anstand nehmen muss, zu behaupten, Körper von 50,6 und 53,6 pCt. Kohlenstoff seien identisch und gleichwerthig.

Diese Ungewissheit über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des möglichst rein dargestellten Pflanzen-Caseins liessen

es wünschenswerth erscheinen, durch neue Untersuchungen die bestehenden Unklarheiten aufzuhellen und reicheres Material zur Beurtheilung desselben zu beschaffen.

II. Darstellung des Pflanzen-Caseins: Legumin und Conglutin.

Für den Zweck der Untersuchungen über diese Körper war es wünschenswerth, möglichst viele verschiedene Samen, bei einigen auch verschiedene Varietäten zur Darstellung zu verwenden, um die Präparate dann nach Zusammensetzung und Eigenschaften unter einander vergleichen zu können; es war ja denkbar, dass ein und dieselbe Frucht nach Culturverhältnissen, Varietät etc. in der Zusammensetzung veränderlich sei und Legumin von verschiedenem C- und N-Gehalt enthalte, unter Umständen also ein Körper darin gebildet werde, wie er namentlich von Dumas und Cahours beschrieben ist. Um den möglicherweise vorhandenen Einfluss des Klimas kennen zu lernen, analysirte Dr. Pott Legumin der Erbsen und Platterbsen aus Süd-Russland.

1) Das bisher angewandte Verfahren, Legumin aus Hülsenfrüchten darzustellen, ist im Wesentlichen folgendes.

Die Samen werden 2—3 Stunden in warmem Wasser gequellt und dann zu Brei zerrieben, den man, nachdem er mit dem 5—6-fachen Volumen kalten Wassers verdünnt ist, entweder durch Leinen oder durch ein feines Sieb scheidet. Dumas und Cahours filtrirten die erhaltene trübe Flüssigkeit, sobald sich die Stärke abgesetzt hatte, so lange, bis sie völlig klar war und fällten dann daraus durch Essigsäure, die mit dem 8—10fachen Volumen Wasser verdünnt ist, das Legumin; der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet, pulverisirt und mit Aether ausgekocht, zuletzt in der Leere bei 140° C. getrocknet. Nach v. Liebig wurde die Stärke durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit decantirt und die dann abgegossene milchig trübe Lösung mit Säure gefällt. Der Niederschlag, nachdem er gesammelt und mit Wasser gewaschen war, durch Aether von Fett befreit.

2) Einigermassen verschieden von diesen Methoden ist das von mir angewandte Verfahren.

Ich suchte jede Behandlung der Samen mit erwärmten Flüssigkeiten zu vermeiden, vielmehr die Temperatur beim Auflösen des

Legumins, beim Klären oder Filtriren der erhaltenen Lösungen, Fällen und Auswaschen der Niederschläge etc. stets so angemessen niedrig zu halten, dass Zersetzungen nicht zu befürchten waren; die Fällungen von Legumin oder Conglutin wurden ferner, um sie wasserfrei und porös zu erhalten, mit Weingeist gewaschen, darnach mit Alkohol, zuletzt mit Aether behandelt, der zurückgebliebene Aether mit Alkohol hinweggenommen und die Masse nun über Schwefelsäure getrocknet.

Erstes Verfahren. Auflösung durch reines Wasser. Die Samen werden zu feinem Pulver zerstossen und nachdem die Schalen möglichst abgesiebt sind, mit der 7–8 fachen Menge ihres Gewichts kaltem Wasser übergossen, das etwa 6 Stunden lang unter häufigem Umrühren, bei einer Temperatur von 4—8 ° C. darauf einwirkt; hierauf wird durch Decantiren geklärt und nachdem sich das Ungelöste grösstentheils abgesetzt hat, die noch sehr trübe Lösung mit dem Heber abgehoben, diese durch Decantation während 12—24 Stunden bei etwa 4—5 ° C. von darin suspendirten Stoffen möglichst befreit. Die dünnbreiige ungelöste Masse wird auf einem Haarsiebe unter Zusatz von etwas Wasser ausgewaschen und dann nochmals mit der 4—5 fachen Menge Wasser in der eben bezeichneten Weise extrahirt; sämmtliche Lösungen werden nach erfolgter Klärung in der Kälte vereinigt; sie sind bei niederer Temperatur haltbar und zeigen dann auch nach einigen Tagen keine Veränderung.

Zweites Verfahren. Auflösung unter Zusatz von Kali. In verschiedenen Fällen fand ich die Extraction mit reinem Wasser nicht genügend, um grössere Mengen der Eiweisskörper zu erhalten, wogegen sich bei Zusatz von wenig Kalilösung beträchtliche Mengen auflösten. Es zeigte sich, dass die meisten Samen, wenn sie frisch gepulvert mit wenig Wasser angerührt werden, eine mitunter sehr stark saure Reaction besitzen, demnach nicht genügend Alkali enthalten, um einen grössern Theil der Proteinsubstanz in löslichem Zustande darzubieten. Ich beobachtete diese saure Reaction sowohl bei einigen Erbsenvarietäten, als auch und in stärkerem Grade bei den Saubohnen als Feld- und Gartengewächs; die Lupinen reagirten so stark sauer, dass eine beträchtliche Menge Kali erforderlich war, um die Säure zu neutralisiren. In diesen Fällen nun löste sich immer verhältnissmässig wenig der Proteinstoffe in reinem Wasser

auf. Ich setzte daher, nachdem die gepulverten Samen mit der nöthigen Menge Wasser angerührt waren, verdünnte, ihrem Gehalt an Kali nach bekannte Kalilösung hinzu, bis nach heftigem Durchrühren die alkalische Reaction sich als bleibend erwies und verfuhr dann weiter so, wie oben angegeben ist.

Uebrigens ist es in allen Fällen von Vortheil, statt mit reinem, mit alkalischem Wasser, im Liter 1 Grm. Kalihydrat enthaltend, zu lösen; in dieser Verdünnung und unter den oben angegebenen Verhältnissen wirkt das Alkali nicht zersetzend, und die Ausbeute an Pflanzencasein ist erheblich grösser.

Bei der Extraction mit reinem Wasser beobachtete ich fast immer, dass die sehr trübe Flüssigkeit, nachdem sich die gröberen unlöslichen Theilchen und die Stärke grösstentheils abgesetzt hatten, noch einen feinflockigen Niederschlag abschied, — ohne dass sie sauer geworden war oder ihre anfängliche Reaction geändert hatte, — welcher aus fast reinem Casein bestand; ich habe denselben (bei Erbsen) mehre Male nach dem Abheben der geklärten Lösung für sich gesammelt und in alkalischem Wasser, worin er sehr leicht löslich ist, gelöst und das Casein daraus dargestellt.

Wird ferner der Rückstand von der Extraction mit reinem Wasser mit Kaliwasser behandelt, so gehen noch beträchtliche Mengen Substanz in Lösung.

Die Lösungen mit reinem Wasser sowohl, als alkalischem werden, wie lange man sie auch in der Kälte stehen lässt, niemals völlig klar, sie erscheinen von fein zertheiltem Fett und geringen Mengen andrer unlöslicher Stoffe mehr oder weniger trübe; doch klären sich die Flüssigkeiten bei der Extraction mit Kaliwasser vollständiger, als bei der mit reinem Wasser.

Fällung des Caseins. Zur Abscheidung der gelösten Proteinkörper wandte ich meist nur die in beschriebener Weise möglichst gereinigten Lösungen an und fällte sie, wie es bisher immer geschehen ist, mit sehr verdünnter Essigsäure, von welcher so lange in sehr kleinen Antheilen zugesetzt wurde, bis ein flockiger, in der Ruhe leicht sich absetzender Niederschlag entstand. Sobald sich dieser, nach etwa 24 Stunden, dicht zusammengesetzt hatte, wurde die überstehende klare Mutterlauge abgehoben, der Niederschlag dann in einer grössern Menge Wasser aufgerührt, wieder decantirt und nach Entfernung der Waschflüssigkeit filtrirt, auf dem

Filter aber, wenn die letztere vollständig abgelaufen war, erst mit grösseren Mengen schwachem Spiritus (von 50—60 pCt. Tr.), dann mit stärkerem, zuletzt mit solchem von 90 pCt. Tr. ausgewaschen. In Berührung mit Spiritus schrumpft die Substanz zusammen, wird brüchig und löst sich dann meist leicht vom Filter ab, wenn dies aus dem Trichter gehoben und aufgerollt wird. In diesem Zustande, in welchem sie kein Wasser, oder nur geringe Mengen davon noch enthält, wurde sie bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so lange mit Aether behandelt, bis dieser keinen Rückstand an Fett gab, hiernach mit absolutem Alkohol gewaschen und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Fällung können statt der Essigsäure auch andre Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure etc. angewandt werden, das gefällte Casein nimmt keine Spur derselben auf, ebensowenig als es Essigsäure enthält. Es wurde dies für Schwefelsäure schon von Bence Jones*) nachgewiesen, ich fand in Legumin aus Wicken:

	mit Essigsäure	mit Schwefelsäure gefällt
Schwefel:	$0{,}_{45}$ pCt.	$0{,}_{47}$ pCt.

und wird damit die Angabe von Jones einfach bestätigt. Die zur Ausfällung angewandte Säure, namentlich Essigsäure, löst, wenn sie im grossen Ueberschuss zugesetzt wird, etwas Legumin auf, während eine allerdings nur geringe Menge andrer Substanzen der Lösung mit dem Casein ausfällt und dieses verunreinigt; letzteres setzt sich in solchem Falle auch sehr langsam und in sehr voluminösen Flocken ab, wodurch seine Gewinnung sehr erschwert ist.

Zur Vergleichung der Resultate der Fällung aus nicht filtrirter Lösung habe ich mehrfach einen Theil der letztern völlig klar filtrirt und dann gefällt. Die Filtration verläuft anfangs recht gut, hört aber nach einiger Zeit fast gänzlich auf, da die sehr fein zertheilten unlöslichen Materien, insbesondre das Fett die Filter bald verstopfen, so dass diese, sind grössere Mengen Flüssigkeit zu filtriren, öfters erneuert werden müssen. Da bei hinreichend niedriger Temperatur die Lösungen lange Zeit unverändert bleiben, ist es indessen möglich, geringere Quantitäten Substanz auf diesem Wege darzustellen.

Bei den beschriebenen Darstellungsweisen sind, darf ich an-

*) Annalen der Chemie, Bd. 40, 65.

nehmen, alle die Umstände möglichst vermieden, die eine Veränderung der Lösungen und der Proteinkörper herbeiführen können. Durch die Behandlung anfänglich mit schwachem, dann mit sehr starkem Spiritus wird neben andern Stoffen auch das Wasser der Substanz grösstentheils hinweggenommen, und die Substanz bleibt locker, porös, so dass mit Aether das Fett vollständig gelöst und entfernt werden kann. Trocknet man dagegen den wasserhaltigen Niederschlag nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder in der Wärme, so wird die Masse hornartig und sehr dicht, so dass, auch wenn sie sehr fein gepulvert wird, die Fette nur zum Theil durch Aether gelöst werden; beim Trocknen in der Wärme geht überdies die Löslichkeit in Alkalien und Säuren völlig verloren.

Die Substanzen erscheinen in der eben angegebenen Weise getrocknet, immer als lose zusammenhängende, brüchige oder pulvrig-körnige Massen von mattem, erdigen Ansehen und meist weisser oder aschgrauer Farbe; sie können durch gelindes Reiben im Mörser leicht in mehliges, stäubendes Pulver verwandelt werden und sind löslich in Alkalien, theilweise auch in verdünnten Säuren. —

Prüfung der Präparate auf ihre Reinheit. Zur vorläufigen Ermittelung des Grades der Reinheit der Caseinpräparate benutzte ich die folgenden Reactionen:

1) Fein gepulverte Substanz wird mit Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind öfters durchgeschüttelt; sie löst sich, sobald sie rein ist oder nur wenig an Beimengungen enthält, nach kurzer Zeit völlig klar auf, farblos oder auch mit gelblicher oder bräunlicher Farbe. Unreine Substanz giebt eine trübe Lösung, die bei ruhigem Stehen einen gallertartig-flockigen Bodensatz abscheidet.

2) Gepulverte Substanz wird einige Minuten lang mit einer Mischung von gleichem Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure und Wasser gekocht; es entsteht eine klare, tief braungelbe oder braunrothe Lösung, die nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser bei längerem Stehen völlig klar bleibt, wenn die Substanz sehr rein ist, wegegen sie auch nach längerem Kochen trübe ist und nach dem Verdünnen mit Wasser schwarzbraune Flocken absetzt, wenn die Substanz Gummi, Stärke, Cellulose etc. noch in einiger Menge enthält.

3) Die Auflösung in kalihaltigem Wasser mit 1 — 2 Tropfen Kupfersalzlösung und einigen Tropfen Kalilauge versetzt giebt, wenn die Substanz sehr rein ist, eine klare violette oder röthlich violette Lösung, im andern Falle ist diese mehr blau oder durch voluminöse hellblaue Flocken getrübt. —

Reinigung der Präparate. Sobald durch diese Reactionen eine noch erhebliche Beimischung fremder Stoffe in den Präparaten erkannt war, wurden sie in Kaliwasser (mit $0,_{1}$—$0,_{2}$ pCt. Kalihydrat) in der Kälte gelöst; das Casein löst sich innerhalb 1 — 2 Tagen bei häufigem Durchschütteln vollständig auf, unter Zurücklassung der verunreinigenden Körper, welche letzteren dann durch Decantation, da das Filtriren bisweilen sehr langwierig ist, abgeschieden werden. Aus der möglichst klaren abgehobenen Lösung fällen Säuren die Substanz in reinerem Zustande wieder aus.

Die Auflösung des Caseins geht viel rascher vor sich, wenn das Wasser viel reicher an Kali, als angegeben, oder statt Kaliwasser concentrirtes Ammoniak angewendet wird; indessen tritt dann leicht Zersetzung ein, bei welcher sich etwas Schwefel oder auch, bei Anwendung von Kali, Stickstoff in Form von Ammoniak abspaltet*); ich habe deshalb immer nur das obige Lösungsmittel benutzt, das auch bei nicht zu hoher Zimmertemperatur ohne Nachtheil gebraucht werden kann.

III. Die Eiweisskörper in der Mutterlauge des Caseins.

Diese enthält stets noch mehr oder weniger bedeutende Mengen Eiweisskörper, die aber nur zum Theil oder in etwas umständlicher Weise daraus darzustellen sind.

1) Zunächst entsteht durch weiteren Zusatz von Säure eine starke Trübung und setzt sich nach einiger Zeit ein voluminösflockiger Körper ab, welcher in seiner Zusammensetzung vom Legumin oder Conglutin verschieden ist. Untersucht wurde derselbe nur bei Lupinen (s. diese); er scheint identisch zu sein mit der Substanz, welche auch durch Kupfersalz und Kali gefällt wird.

2) Beim Erhitzen bis zum Sieden scheidet sich ein Coa-

*) Rochleder z. B. löste das von ihm dargestellte Legumin in Kalilauge, erhielt aber in Folge dessen einen Körper, der in seiner Zusammensetzung von der des Legumins sehr abweicht.

gulum in weissen Flocken, doch in nicht beträchtlicher Menge ab: Die Substanz verhält sich meist wie geronnenes Eiweiss, und stimmt bezüglich seines Gehaltes an C und S mit diesem nahezu überein. Sie wurde aus verschiedenen Samen dargestellt und sind Analysen derselben bei diesen mitgetheilt, nebst den früher bereits von Rüling, Bence Jones u. A. ausgeführten.

3) Lösung von Kupfervitriol oder essigsaurem Kupfer fällt aus der Mutterlauge eine beträchtliche Menge Proteinsubstanz als Kupferverbindung in hellblauen Flocken auch ohne Zusatz von Kali aus; sie löst sich leicht mit violetter Farbe in Kali und wird durch Neutralisiren mit Säuren wieder gefällt.

Derselbe Niederschlag entsteht, wenn die Mutterlauge zur Abscheidung des Eiweisses zum Kochen erhitzt oder etwas abgedampft, und das Eiweiss abfiltrirt worden ist.

Die nach Ausfällung mit Kupfersalzlösung allein verbleibende Flüssigkeit giebt bei Zusatz von Kali ferner noch einen bedeutenden Niederschlag, in welchem ausser phosphorsaurem Kupfer, Kupferoxydhydrat und Verbindungen von Gummi mit Kupferoxyd, noch namhafte Mengen Proteinsubstanz enthalten sind, die dann durch Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge gelöst und aus der Lösung gefällt werden können.

Einige Mittheilungen über die Eiweisskörper in diesen Niederschlägen folgen später (s. Lupinen, Ricinussamen, Erbsen und Saubohnen).

Die Menge der auf diese Weise gefällten Substanz ist meist sehr beträchtlich; es geht hieraus hervor, dass das ausgefällte Casein nur den grösseren Theil der in Wasser oder Kaliwasser löslichen Proteinkörper bildet.

IV. Methoden zur Analyse der Caseinpräparate.

Obwohl alle auf die analytischen Methoden bezüglichen Angaben, so weit nöthig, am Schluss in einem besondern Abschnitt zusammengestellt sind, muss ich doch hier kurz Folgendes bemerken.

Die Bestimmung der Asche, welche bei Verbrennung der Substanzen für sich keine brauchbaren Resultate giebt, führte ich durch Verbrennung im Gemisch mit reinem, ausgeglühten

basisch phosphorsauren Kalk aus; die Gewichtszunahme des letztern giebt die Menge der Asche an.

Ebenso sind die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in der Art ausgeführt worden, dass die zu analysirende Substanz mit einer geringen Menge des Phosphats im Platinschiffchen gemischt verbrannt wurde. Die Kupferverbindungen der Proteinkörper verbrennen für sich leicht und vollständig, ohne einen kohlehaltigen Rückstand zu hinterlassen und ist bei diesen ein Zusatz von phosphorsaurem Kalk ganz unnöthig.

Schwefel und Phosphorsäure wurden nach den später anzugebenden Verfahren bestimmt.

Da sich die Proteinkörper in kochender Salzsäure in kurzer Zeit, bei 15 — 20 Minuten langem Kochen vollständig und wenn sie rein sind, klar auflösen, so glaubte ich die Phosphorsäurebestimmungen auch in diesen Lösungen ausführen zu können. Uebersättigt man sie, nachdem sie nöthigenfalls klar filtrirt sind, mit Ammoniak, so bleiben die braunen Flüssigkeiten auch bei längerem Stehen klar, geben aber mit Magnesiasulfat einen geringen Niederschlag. Ich wog diese Niederschläge und es ergab sich hierbei, dass sie nur einen kleinen Theil der Phosphorsäure der Substanzen enthalten. Ich meinte darnach, auf diese Weise die Mengen an dieser Säure erfahren zu können, welche in Verbindung mit mineralischen Basen als Verunreinigung noch vorhanden sind; wenn es indessen auch bezweifelt werden muss, dass die so ermittelten Zahlen nur die an Basen gebundene Säure angeben und demnach einen grossen Werth nicht beanspruchen können, so bieten sie doch für einige Schlussfolgerungen brauchbare Anhaltspunkte. Ich führe sie später erst an, während bei Angabe der Zusammensetzung der einzelnen Caseinpräparate unter Phosphorsäure die Gesammtmenge der vorhandenen Phosphorsäure gemeint ist.

A. Der Buchweizen.

Der Buchweizen gehört dem Verhalten seiner Proteinstoffe nach zu den Samen der Leguminosen und Oelsamen; er enthält keine oder nur sehr geringe Mengen in Weingeist lösliche Proteinkörper, und die geringe Quantität Substanz, welche sich beim

Kochen mit schwachem Spiritus auflöst, verhält sich ganz wie Legumin; sie wird aus dem Rückstande nach dem Abdestilliren des Alkohols durch einige Tropfen Essigsäure in käsigen Flocken gefällt, die nahezu die Zusammensetzung des Legumins zeigen. —

In einigen Eigenschaften weicht die in Wasser und Kaliwasser lösliche Proteinsubstanz sehr erheblich vom Legumin ab; die Lösung in Kaliwasser z. B. gleicht in hohem Grade einer verdünnten Lösung von Hühnereiweiss, nicht so die wässrige Lösung; sie werden beide durch geringen Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction gefällt. Die Fällungen aus alkalischer Lösung sind sehr unrein und verhältnissmässig reich an stickstofffreien Substanzen (Gummi) und erinnert dieser Umstand sehr an die Fällungen, welche nach Günsberg *) Dextrin oder Gummi in Albuminlösungen hervorbringen.

Der Gehalt der gefällten Substanz an Schwefel ist beträchtlich grösser, als im Legumin der Hülsenfrüchte und dem von Pflanzeneiweiss nahezu gleich. Es scheint demnach, als ob die Samen wesentlich nur Eiweiss enthielten, das durch die Behandlung mit Kaliwasser in durch Säure fällbares Albuminat übergeht.

Doch widerspricht dieser Ansicht die Fällbarkeit der reinen wässrigen Lösung, und die schleimige Consistenz der mit Kaliwasser bereiteten Lösung lässt sich ebensowohl durch die Gegenwart von dem Gummi ähnlichen Körpern erklären, wie ich sie im Roggen auffand und daraus darstellte. — Hiernach hielt ich mich für berechtigt, die Substanz des Buchweizens nicht als Legumin, sondern seines höhern Schwefelgehalts wegen als Gluten-Casein zu bezeichnen, obwohl es auch von diesem verschieden ist. —

Darstellung des Caseins.

1. Versuche mit unreinem Buchweizenmehl.

Ich begann meine Versuche mit einem käuflichen Buchweizenmehl. Bei Behandlung mit heissem Spiritus löste sich ziemlich viel Substanz in diesem auf und wurden aus der Lösung in ähnlicher Weise wie bei Weizen Stoffe erhalten, die von den in Weingeist löslichen Kleberproteinstoffen nicht verschieden waren. Die Analyse eines solchen schon ziemlich gereinigten Produkts bestätigte dies vollkommen und stimmte diese sowohl, wie auch das gesammte

*) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften. Bd. 45, S. 643, Mai 1862; auch Chem. Centralblatt 1863, p. 460—463.

Verhalten sehr nahe mit Pflanzenleim überein; es ergab die Analyse:

C . . 52,99
H . . 7,92 (?)
N . . 17,22
O + S 21,87

Aehnliche Resultate ergab die Analyse andrer, jedoch noch wenig gereinigter Substanzen aus der weingeistigen Lösung.

Da jedoch Proben von Buchweizenmehl, das im Laboratorium selbst aus rein gelesenen Samen dargestellt war, sich ganz anders verhielten, so konnte kein Zweifel darüber sein, dass das untersuchte Mehl ein Gemisch von Buchweizenmehl, dessen Anwesenheit sich an dem mit Kaliwasser behandelten Rückstande von der Extraction mit Spiritus sicher nachweisen liess, mit Weizenmehl war. Bei der mikroskopischen Untersuchung, welche Hr. Prof. Körnicke unternahm, wurden neben den grossen Stärkekörnern des Buchweizens eine grosse Menge sehr kleiner Weizen-Stärkekörner gefunden.

2. Versuche mit reinem Buchweizenmehl.

Hierzu verwandte ich ein Mehl, das mir durch Vermittlung aus Osnabrück übersandt worden war (A) und ein zweites aus silbergrauem Buchweizen, den mir Hr. Dr. W. Schumacher freundlichst überlassen, im Laboratorium selbst dargestelltes Mehl (B). Zur Herstellung des letztern waren die Samen rein gelesen und die Schalen so viel wie möglich entfernt worden. Mehl A erwies sich vollkommen rein, enthielt aber eine verhältnissmässig grosse Menge fein zermahlener Schalen.

a. Auflösung in Spiritus.

Eine Abkochung von 7 Pfd. des Mehls A mit 75 procentigem Spiritus, die eine tiefbraunrothe Farbe hatte, gab bis auf $^1/_6$ ihres Volumens abdestillirt nach dem Erkalten eine nicht bedeutende Abscheidung, allein aus Fettkörpern bestehend, und als sie darnach bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols concentrirt war, eine milchig trübe Flüssigkeit, welche unter Abscheidung weiterer Mengen Fett auch nach mehrtägiger Ruhe in der Kälte unverändert blieb. Nach Beseitigung der oben auf schwimmenden Rinden abgeschiedenen Fette, wurde aus dieser

Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure eine Fällung in weissen Flocken erzeugt, deren Menge jedoch gering war und mit Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt, so dass sie keine Spur von Fett mehr enthielt, die Zusammensetzung hatte bei 130° C. getrocknet:

		Aschefrei ber.
C . .	50,2	51,71
H . .	6,83	7,08
N . .	nicht best.	
O + S		
Asche	3,05	

Die Substanz ist nach dem C- und H-Gehalt identisch mit den demnächst zu beschreibenden Materien; ihre geringe Menge sowohl, wie auch die Unlöslichkeit in Kaliwasser verhinderte weitere Untersuchung. —

b. Auflösung in reinem Wasser.

Von dem Mehl A und B wurden etwas grössere Mengen mit Wasser von niedriger Temperatur einige Tage digerirt, die darnach erhaltenen farblosen und etwas schleimigen Lösungen klar filtrirt.

Diese gaben mit einigen Tropfen Kupfervitriol und Kali eine klare blaue Lösung mit violettem Schimmer, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt eine flockige, bald zu einem fasrigen Klümpchen sich zusammenballende Fällung, welche sich leicht wieder in Kaliwasser auflöste und dann für sich mit Kupfersalz und und Kali geprüft eine schön violette klare Flüssigkeit erzeugte.

Bei Darstellung dieser Substanz in zur Analyse zureichender Menge wurde sie, nachdem sie sich vollständig in der angegebenen Weise abgesetzt hatte, rasch von der trüben Mutterlauge, welche in einiger Zeit noch eine gummiähnliche Substanz in geringer Menge abschied, rasch getrennt, dann mit Alkohol entwässert, mit Aether von wenig Fett befreit und nach dem Wegwaschen des Aethers mittelst Alkohol über Schwefelsäure getrocknet. Im wasserhaltigen Zustande besitzt sie eine gelblich-graue Farbe, nach dem Trocknen ist sie weiss, wenig zusammenbackend und leicht zu feinem stäubenden Mehl zerreiblich.

Die Ausbeute ist in allen Fällen gering,

von Mehl A gaben 300 Grm. 3,022 Grm. = 1 pCt.
„ „ B „ 290 „ 7,5 „ = 2,6 „

Der Niederschlag von A war durch mitgefälltes Gummi stark verunreinigt und gab bei einer N-Bestimmung nur $13_{,06}$ pCt. N.

Die von B erhaltene sehr reine Substanz enthielt bei 130° getrocknet:

		Aschefrei
C . .	$49_{,81}$ pCt.	$50_{,28}$ pCt.
H . .	$6_{,92}$ „	$6_{,98}$ „
N . .	$15_{,24}$ „	$15_{,38}$ „
O . .	—	$26_{,42}$ „
S . .	$0_{,93}$ „	$0_{,94}$ „
Asche	$0_{,94}$ „	—

Sie löste sich völlig klar in Kaliwasser und wurde durch Säure mit allen ursprünglichen Eigenschaften wieder gefällt.

c. Auflösung in Kali-Wasser.

Alle hiermit bereiteten Lösungen zeichnen sich auch bei sehr bedeutender Verdünnung durch eine ausserordentlich schleimige Beschaffenheit aus; sie sind braungefärbt, trübe und klären sich sehr langsam, so dass sie auch nach Verlauf von 6—8 Tagen noch sehr trübe erscheinen und beträchtlich Stärke suspendirt enthalten; der Versuch, sie durch Filtriren vollständig klar darzustellen, misslang, da die an sich langsam filtrirende Flüssigkeit die Filter sehr bald verstopfte.

Mehl A und B verhielten sich ganz gleich, nur war die Lösung von A dunkler gefärbt (in Folge des bedeutenden Kleiegehalts) und die von B klärte sich etwas vollständiger. Ebenso war das Verhalten gleich, wenn das Mehl zuvor mit Wasser oder Spiritus behandelt war, oder direct zur Extraction angewendet wurde.

Die Lösungen wurden mit dem Heber, in welchem sie sehr träge abflossen, abgenommen und dann mit wenig Essigsäure, bis zur sauren Reaction zugefügt, gefällt. Um aber die sehr stark verdünnte Säure nach jedesmaligem Zusatz mit der schleimigen Flüssigkeit vollkommen zu mischen, genügte es nicht, diese heftig umzurühren, sie wurde daher so oft in ein anderes Gefäss über- und dann wieder zurückgegossen, bis die Mischung befriedigend war; bei Ueberschuss der Säure entstand dann eine fadige, voluminöse bräunliche, bald sich absetzende Fällung.

Etwas Eigenthümliches hat diese Fällung, wenn einige Tropfen Säure mit Heftigkeit in die Flüssigkeit geschleudert werden; indem diese darin untersinken, ohne sich damit zu mischen, scheiden sie

auf ihrem Wege aus dem Theil der Lösung, welchen sie berühren, die fällbare Substanz aus und bilden so eine Röhre, welche zu einem langen fadigen Flocken zusammenfallend in der Flüsssigkeit schwebend bleibt, nach dem Umrühren aber wieder verschwindet; ähnlich verhält es sich, wenn ein mit Säure benetzter Glasstab in die Lösung rasch hinabgestossen und wieder herausgezogen wird. —

Der unlösliche Rückstand der 1. Extraction wurde noch ein 2. und 3. Mal mit Kaliwasser in derselben Weise behandelt und die gelösten Substanzen ebenso wie oben gefällt.

Die gefällten Materien bildeten, abfiltrirt, ausgewaschen, mit Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt, nach dem Trocknen über Schwefelsäure voluminöse, lose zusammenhängende und leicht zerreibliche, mehlähnliche Massen von aschgrauer Farbe.

Sämmtliche Präparate waren, wie ihre Gewinnung schon genügend darthut, noch mehr oder weniger unrein, namentlich aber war das Präparat von A noch reich an Gummi und Stärke, dasselbe löste sich sehr trübe in Kaliwasser zu einer äusserst schleimigen Flüssigkeit wieder auf, gab in dieser Lösung mit Kupfersalz und Kali eine sehr schwach violette schmutzige Färbung, mit Schwefelsäure gekocht (s. pag. 147), eine tief schwarzbraune, trübe Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser reichliche Mengen schwarzbrauner humusartiger Flocken abschied.

Diese Substanz von A enthielt:

C . .	49,22 pCt.
H . .	6,78 „
N . .	14,76 „

In reinerem Zustande erhielt ich nun den Proteinkörper, als ich die Masse wieder in Kaliwasser löste, die Lösung 8 Tage hindurch in der Kälte sich klären liess und dann noch völlig klar filtrirte. Die Lösung war bräunlich gelb, sehr schleimig, die Erscheinungen bei der Fällung waren so, wie oben angegeben. Die Zusammensetzung der bei 130° getrockneten Substanz fand ich:

		Aschefrei ber.
C . .	40,81	50,72
H . .	6,86	7,04
N . .	16,19	16,48
S . .	0,95	0,97
O . .	—	24,79
Asche	1,81 (mit 0,41 pCt. Phosphorsäure)	

d. Auflösung in Kali-Wasser nach Behandlung des Mehls mit reinem Wasser.

Die Erscheinungen bei der Auflösung, Fällung etc. sind genau dieselben, wie bei Behandlung des frischen Mehls mit Kali-Wasser; der gelöste Proteinkörper wird aber in etwas reinerem Zustande gefällt, da das Wasser einen grossen Theil Gummi aufgelöst und abgeschieden hat.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Substanzen fand ich:

	Mehl A.				Mehl B.	
	1.	2.	3.	Mittel		
C . .	51,69	51,68	51,40	51,59	50,31	
H . .	7,03	6,57	6,83	6,81	6,95	
N . .		14,87		14,87	15,92	
S . .		0,98		0,98	1,10	
O . .		—		—	—	
Asche		1,04		1,04	1,35	(mit 1,09 pCt. Phosphorsäure)
				Aschefrei berechnet		
C . .				52,13	51,02	
H . .				6,88	7,04	
N . .				15,02	16,13	
S . .				1,00	1,11	
O . .				24,97	24,70	

B gab demnach auch bei diesem Verfahren ein reineres Präparat als A.

e. Behandlung des Caseins mit Essigsäure.

Es wurde versucht, die Präparate von B und A durch Auflösen in Essigsäure von den noch beigemengten Körpern zu scheiden; um aber einen geringen Theil der Proteinsubstanz zu lösen, musste die Säure ziemlich concentrirt angewendet werden; der grösste Theil davon blieb, nebst den Beimengungen, ungelöst.

Aus der durch Decantation geklärten Lösung wurde mit Kali gefällt, der flockige Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, wonach er als ein sehr voluminöses grauweisses lockeres Pulver erschien. Die Fällung war hierbei sehr unvollständig und blieb in der sehr concentrirten Lösung von essigsaurem Kali viel zurück.

Als Zusammensetzung der Substanz ergab sich:

			Aschefrei berechnet.		
	a.	b.	a.	b.	Mittel
C . .	49,39	49,50	50,10	50,22	50,16
H . .	6,54	6,77	6,63	6,96	6,80
N . .	17,19		17,43		17,43
S . .	1,49		1,51		1,51
O . .	—		—		24,10
Asche	1,42 (mit 1,19 pCt. Phosphorsäure)				

Sie zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften und das Verhalten eines Pflanzen-Caseins: löste sich sehr wenig in verdünnter, in etwas grösserer Menge in concentrirterer Essigsäure, leicht in Kaliwasser, aus welcher Lösung es Säuren in voluminösen Flocken fällten; Kupfersalzlösung und Kali gaben eine schwach violett gefärbte Auflösung. Da die Menge des Produkts indessen sehr gering war, vermochte ich nicht mit Sicherheit darüber zu entscheiden, ob es ein Zersetzungsprodukt sei oder ein reines Präparat des im Buchweizen vorkommenden Proteinkörpers.

Ueberblickt man die analytischen Resültate, welche die reineren Präparate ergaben, so erkennt man allerdings mit einiger Deutlichkeit, dass je grösser die Reinheit der Substanz, der Gehalt an C um so niedriger, der Gehalt an N und Schwefel dagegen um so höher ist.

Substanz:	C.	H.	N.	O.	S.
1) Aus wässriger Lösung gefällt	50,28	6,98	15,38	26,42	0,94
2) „ alkalischer „ „	51,02	7,04	16,13	24,70	1,11
3) „ „ „ „	52,13	6,88	15,02	24,97	1,00
4) „ „ klar filtrirter Lösung gefällt	50,72	7,04	16,48	24,79	0,97
5) „ essigsaurer „ „	50,16	6,80	17,43	24,10	1,51

Die Präparate 2, 4 und 5 sind demnach am geringhaltigsten an Beimengungen, 5 ist unter diesen das reinste.

Durch ihren hohen Gehalt an Schwefel und in verschiedenen ihrer physikalischen Eigenschaften ist die Substanz wesentlich verschieden vom Legumin; der niedrige Gehalt an C erlaubt aber auch nicht, sie für identisch mit dem Eiweiss anzusehen. Es scheint darum angemessen, sie als Gluten-Casein von dem Erbsen-Legumin zu unterscheiden.

Der Gehalt daran im Buchweizenmehl ist nach der

bei den Versuchen erhaltenen Ausbeute kaum zu bestimmen, da das Material niemals erschöpft wurde; gewonnen wurde von

Mehl B.

Aus wässriger Lösung gefällt	$2{,}_{60}$ pCt.
„ alkalischer „ „	$3{,}_{05}$ „
im Ganzen:	$5{,}_{65}$ pCt.

Ohne Zweifel war der Gehalt aber grösser als $5{,}_{65}$ pCt. Im lufttrocknen Mehl fanden sich $1{,}_{74}$ pCt. Stickstoff = $10{,}_{44}$ pCt. Proteinstoffe überhaupt.

Eigenschaften und Verhalten des Mehls, das mit Wasser zum Teig angerührt, eine breiige Masse von sehr schleimiger Beschaffenheit bildet und wie ein Gemisch von Stärke mit einer concentrirten Eiweisslösung erscheint, hängen mit der Natur des darin vorhandenen Proteinkörpers und der dem Gummi ähnlichen Substanz sehr nahe zusammen.

B. Erbsen, Linsen, Wicken und Saubohnen (Vicia faba).

Es ist mir nicht gelungen, aus irgend einem dieser Samen eine Substanz von der Zusammensetzung zu gewinnen, welche Dumas und Cahours bei Legumin aus Erbsen und Bohnen erhalten haben; in allen von mir dargestellten Präparaten fand ich, berechnet man die Resultate der Analyse auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz, einen höhern Gehalt an Kohlenstoff und einen geringern an Stickstoff.

I. Erbsen.

a. Gelbe Felderbsen.

Bei den frischgepulverten Samen aus der wässrigen Auflösung war weder eine alkalische noch saure Reaction wahrzunehmen. Die in niederer Temperatur, bei $4 - 5^0$ C. dargestellte Lösung zeigte auch nach 24 Stunden keine saure Reaction.

Sie ist sehr trübe, setzt aber, nachdem sie 24 Stunden gestanden hat, weiterhin nur sehr unbedeutende Mengen ungelöster Bestandtheile der Samen ab; sie filtrirt anfänglich ziemlich gut, nach einigen Stunden aber schon sehr langsam, so dass, um grössere Mengen klare Lösung zu erhalten, die Filter oft erneuert werden müssen.

Der durch wenig Essigsäure bewirkte Niederschlag ist sehr feinflockig und voluminös, lässt sich aber in Papierfiltern ziemlich leicht abfiltriren; bei etwa eintägiger Ruhe nach der Fällung setzt er sich etwas zusammen, so dass ein grosser Theil der Fällungsflüssigkeit abgehoben werden kann. Auf dem Filter wird die Masse dichter, so dass die letzten Antheile der Mutterlauge sehr langsam nur ablaufen; da nun beim Uebergiessen mit Weingeist die dem Filter zunächst liegenden Schichten etwas zusammenbacken und demselben ziemlich fest anhängen, so wird sie noch nass vom Filter genommen, mit schwachem Weingeist vermischt und darnach wieder filtrirt, mit Weingeist gewaschen, bis sie zusammenhängend ist und dann in Stücken vom Filter abgelöst, in geeigneter Weise weiter behandelt werden kann.

Aus filtrirter, wie nicht filtrirter Lösung dargestellt, ist es nach dem Trocknen weiss oder gelblichweiss, etwas zusammenbackend und leicht zu mehligem Pulver zerreiblich. In wasserhaltigem Zustande über Schwefelsäure getrocknet, bildet es bräunlichgelbe hornartige, durchscheinende Stücke, glasglänzend auf den Bruchflächen.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Präparate ist, wie folgt:

1) Aus filtrirter, wässriger Lösung gefällt: 2 verschiedene Präparate a und b.

	a.	b.	Mittel	Aschefrei berechnet.
C . .	50,37	50,00	50,18	51,57
H . .	7,05	7,21	7,13	7,32
N . .	15,83	16,28	16,05	16,50
S . .	—	0,37	0,37	0,39
O . .	—	—	—	24,22
Asche	3,30	2,10	2,70	—
mit Phosphorsäure	2,75	2,15	(2,45)	—

2) Aus nicht filtrirter Lösung: 2 verschiedene Präparate a und b.

	a.	b.	Mittel	Aschefrei berechnet.
C . .	50,54	50,30	50,42	51,55
H . .	6,71	7,05	6,88	7,03
N . .	16,32	15,69	16,00	16,36
S . .	0,39	—	0,39	0,40
O . .	—	—	—	24,66
Asche	1,93	—	1,93	—
mit Phosphorsäure	—	2,21	(2,21)	—

3) Die Präparate von 2 wurden in Kaliwasser in der Kälte gelöst, nach etwa zweitägigem Digeriren damit die Lösung der Ruhe überlassen und die noch nicht völlig klare Flüssigkeit mit dem Heber von einer geringen Menge ungelöster Substanz abgehoben, dann filtrirt und gefällt. Das getrocknete Legumin, welches fast ganz klar in Kaliwasser löslich war, hatte nun die Zusammensetzung:

		Aschefrei ber.
C . .	50,96	51,87
H . .	6,86	6,96
N . .	16,52	16,80
S . .	0,44	0,45
O . .	—	23,92
Asche	1,69	—
mit Phosphorsäure (1,59)		—

4) Um ein möglichst reines Präparat zu erlangen, wurde Erbsenschrot mehrere Male mit Spiritus, in welchem sich fast nur Fettkörper aufgelöst fanden, ausgekocht, der Rückstand darnach mit Kaliwasser digerirt und die klar filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Das Präparat bildete getrocknet eine etwas voluminöse und sehr lockere Substanz von völlig weisser Farbe, wurde aber in geringer Menge nur erhalten. Die Zusammensetzung war:

		Aschefrei ber.
C . .	50,33	51,20
H . .	6,84	6,96
N . .	16,55	16,83
S . .	nicht. best.	25,01
O . .	—	
Asche	1,70	

5) Ich versuchte auch durch Behandlung der Fällung 2 (aus nicht filtrirter Lösung) mit Essigsäure, 1 Vol. Hydrat verdünnt mit 4 Vol. Wasser, ein vollkommen reines Präparat zu erhalten.

Wurde das Legumin einige Zeit damit gekocht oder im Wasserbade erhitzt, so löste sich eine nicht unbedeutende Menge davon auf, und es wurde nach darauf folgender Verdünnung mit viel Wasser 5 — 6 Tage in der Kälte decantirt, eine ziemlich klare Lösung erhalten, welche mit Kali oder Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction versetzt einen käsig-flockigen voluminösen Niederschlag gab. Derselbe hatte eine dem Legumin 3 und 4

vollkommen gleiche Beschaffenheit, enthielt $17{,}_{17}$ pCt. Stickstoff und löste sich vollkommen klar in Kaliwasser auf. Doch auch der von der Säure nicht gelöste Theil des Legumins war in Kaliwasser grösstentheils auflöslich.

6) Wenn die ursprüngliche wässrige Lösung von Erbsenmehl, welche nach 8 — 12 stündiger Einwirkung des Wassers entstanden ist, unter Aufrühren der ungelösten Masse durch ein Haarsieb filtrirt und der Rückstand auf dem Siebe ausgewaschen wird, so setzt dieselbe beim Decantiren zunächst eine Schicht Stärke ab, darnach eine ziemlich bedeutende Schicht feinflockige Substanz, welche, nachdem die geklärte Lösung abgehoben ist, sich durch vorsichtiges Bewegen des Gefässes ziemlich vollständig aufrühren und von der Stärkeschicht abgiessen lässt. Ich löste die in Kaliwasser leicht lösliche Substanz in diesem auf, filtrirte klar und fällte mit Essigsäure.

Die Substanz enthielt nach vollständiger Reinigung und getrocknet:

$16{,}_{74}$ pCt. Stickstoff,

woraus hervorgeht, dass sie reines Legumin war.

Es ist daher in allen Fällen von Vortheil, da reines Wasser nur einen Theil Legumin auflöst, dem Wasser einige Gramm Kalihydrat zuzusetzen; die Ausbeute ist dann erheblich grösser und die Lösungen klären sich viel rascher und vollständiger.

Ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungen folgende Mengen Legumin:

1) aus klar filtrirter wässriger Lösung von 200 Grm. Erbsenschrot $10{,}_{1}$ Grm. = $5{,}_{0}$ pCt.
2) aus nicht filtrirter wässriger Lösung von 478 Grm. Erbsenschrot $39{,}_{7}$ Grm. = $8{,}_{3}$ pCt.
3) aus 2 Kilo Erbsen unter Zusatz von etwas Kali gelöst 189 Grm. = $9{,}_{45}$ pCt.

b. Grüne Felderbsen.

Das Pulver und die wässrige Lösung reagiren schwach sauer; es wurde daher unter Zusatz von Kali bis zur bleibenden alkalischen Reaction gelöst und die Lösung nach 20 stündiger Einwirkung filtrirt; die Filtration bot in diesem Falle keine Schwierigkeiten.

Das Legumin war vollkommen weiss, locker, leicht zu weissem Mehl zerreiblich und klar und farblos löslich in Kali-Wasser.

200 Grm. Schrot gaben 17,9 Gr. Substanz = 8,95 pCt.

Zusammmensetzung:

	1.	2.	Mittel	Aschefrei ber.
C . .	49,66	49,47	49,56	51,40
H . .	6,76	6,94	6,85	7,10
N . .	16,27		16,27	16,87
S . .	0,34		0,34	0,35
O . .	—		—	24,28
Asche	3,58		3,58	—
mit Phosphorsäure	(3,10)		(3,10)	—

Ein in grösserer Menge aus nicht filtrirter Lösung dargestelltes Präparat enthielt nach einer Bestimmung 16,36 pCt. Stickstoff, war also von dem aus filtrirter Lösung nicht verschieden.

c. **Graue Felderbsen** (aus Ostpreussen).

Das Pulver reagirt angefeuchtet kaum merklich sauer. Von 200 Gramm, mit reinem Wasser erschöpft, wurden 14,6 Gramm — 7,3 pCt. — weisser, lockerer und leicht zu Mehl zerreiblicher Substanz gewonnen. Dieselbe löste sich in Kaliwasser mit Zurücklassung einer geringen Menge weisser Flocken farblos auf.

Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	Mittel	Aschefrei ber.
C . .	49,14	49,00	49,34	49,14	50,74
H . .	6,87	6,86	6,92	6,88	7,10
N . .		16,12		16,12	16,64
S . .		0,32		0,32	0,33
O . .		—		—	25,19
Asche		3,14		3,14	—
mit Phosphorsäure		(3,14)		(3,14)	—

d. **Gelbe Gartenerbsen.**

Reaction des angefeuchteten Pulvers und der wässrigen Lösung ziemlich stark sauer; das Wasser wurde daher mit Kali bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaction vermischt, die erhaltene Lösung filtrirt.

Die daraus dargestellte Substanz, 11,8 Grm. von 200 Grm. Erbsenschrot, enthielt 16,34 pCt. N. Sie wurde in Kaliwasser gelöst, die geringe Menge unlöslicher Substanz durch Decantiren abgeschieden und der bei Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction erhaltene Niederschlag mit folgenden Resultaten analysirt:

	a.	b.	Mittel	Aschefrei ber.
C . .	50,34	—	—	51,28
H . .	6,80	—	—	6,92
N . .	17,02	16,80	16,91	17,22
S . .	0,44	—	—	0,45
O . .	—	—	—	24,13
Asche	1,85	—	—	—
mit Phosphorsäure	1,65	—	—	—

Aus diesen Erbsen stellte ich auch nach dem älteren Verfahren Legumin dar (s. pag. 202); die Lösung wurde zuerst mit sehr wenig Essigsäure gefällt, dann nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte aus der abgehobenen Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Säure noch eine 2. Substanz abgeschieden. Es enthielten nun:

Niederschlag	1.	2.
	15,6	15,5 pCt. Stickstoff.

Beide waren mithin noch sehr unreine Präparate.

Kupferoxyd-Verbindung des Erbsenlegumins.

Bei Zusatz von Kupfersalz zur sehr verdünnten alkalischen Lösung des Legumins entsteht ein hellblauer flockiger Niederschlag, welcher alles Legumin und etwas Kupferoxyd enthält; wird dieser in Kali wieder gelöst und nun abwechselnd Kupfersalz und Kali in kleinen Antheilen so lange hinzugefügt, als die Fällung noch klar und mit blauvioletter Farbe in Kali löslich ist, dann mit Essigsäure neutralisirt, so fällt das Legumin als blauflockige kupferreiche Verbindung vollständig aus. Sie bildet, nachdem sie mit Wasser ganz rein gewaschen und dann mit Weingeist und Alkohol wasserfrei dargestellt ist, eine lockere, blaue, erdige Masse, wasserhaltig über Schwefelsäure getrocknet, dunkelgrüne hornartige Stücke, nach der Trocknung bei 130° von folgender Zusammensetzung:

	a.	b. Zusammensetzung des Legumins ber. aus dieser Kupferverb.
C . .	42,60	51,16
H . .	5,76	6,92
N . .	14,08	16,90
S . .	0,73 (?)	25,02 pCt.
O . .	20,11	
CuO .	15,61	
Aschenbestandtheile	1,21.	

Es geht demnach Legumin, ohne sich im geringsten zu verändern, eine Verbindung mit Kupferoxyd, die in Kali leicht löslich ist, ein; die berechnete Zusammensetzung b zeigt wenigstens keinen Unterschied im Vergleich zu der, welche das Legumin, für sich analysirt, besitzt.

Andere Proteinstoffe der Erbsen.

1) Eiweiss. Wird die Flüssigkeit von der Fällung des Legumins zum Kochen erhitzt, so scheidet sich, wie bekannt, eine nicht bedeutende Menge einer Proteinsubstanz in weissen Flocken ab, welche für Eiweiss gehalten wird. Ich fand die Zusammensetzung eines derartigen, in der Weise wie Legumin gereinigten und getrockneten Körpers, welcher $2{,}_{65}$ pCt. Asche enthielt:

	Aschefrei ber.	nach Rüling *)
C	$52{,}_{94}$ pCt.	$52{,}_{00}$
H	$7{,}_{13}$ „	$6{,}_{75}$
N	$17{,}_{14}$ „	—
S	$1{,}_{04}$ „	$0{,}_{80}$
O	$21{,}_{75}$ „	
		Asche $0{,}_{89}$ pCt.

Nach diesem Resultat der Analyse, welches mit dem von Rüling erhaltenen nicht ganz übereinstimmt, gleicht die Substanz im Gehalt an C und S allerdings dem Eiweiss, im Gehalt an N ist sie aber wesentlich davon verschieden. Sie löst sich sehr leicht in Kaliwasser klar, ohne Rückstand, auf, während coagulirtes Eiweiss darin unlöslich ist und kann demnach nicht für identisch mit Eiweiss gehalten werden.

2) Fällung durch Kupfersalzlösung. Essigsaures Kupfer fällt aus der Mutterlauge des Legumins, in grösserer Menge hinzugefügt, eine nicht unbeträchtliche Menge Substanz in bläulichen, kupferoxyd-haltigen Flocken. 2 Kilo Erbsen gaben 55 Grm. getrockneten Niederschlag von folgender, von Herrn W. Dittmar ermittelten Zusammensetzung (a), woraus sich die Zusammensetzung der organischen Substanz berechnet (b):

---

*) Annalen d. Chemie u. Pharmacie 58, 301 (1846).

Proteinsubstanz im Kupferniederschlag ber.

			b.
C . . .	44,15	C . .	52,25
H . .	6,05	H . .	7,17
N . .	13,16	N . .	15,58
O + S	—	S + O	25,00
CuO + Asche	15,50		

Der Proteinkörper ist hiernach, wenn auch wohl noch keine ganz reine Substanz, doch vom Eiweiss nicht sehr verschieden. Die Kupferverbindung löst sich in Kali mit violetter Farbe.

3) Die vom erwähnten Kupferniederschlage bleibende Lösung enthält aber noch eiweissartige Verbindungen, die durch Zusatz von Kali zugleich mit phosphorsaurem Kupfer gefällt werden (s. pag. 148 bis 149). Die Menge dieses Niederschlags betrug von 2 Kilo Erbsen 77 Gramm bei 130 ° getrocknet und enthielt nach Bestimmungen von Dr. Pott 47,40 pCt. Kupferoxyd, Phosphorsäure und Asche, 6,23 pCt. Stickstoff.

Die in der angegebenen Weise gefällte organische Substanz, welche durch Auflösen in sehr verdünnter Kalilauge vom phosphorsaurem Kupfer etc. getrennt und als Kupferverbindung durch Neutralisiren mit Essigsäure wieder gefällt wurde, muss ihrer Darstellung nach wohl als ein Gemisch verschiedener Stoffe angesehen werden; sie ist leicht und vollständig löslich in verdünnter Essigsäure und giebt als Kupferoxydverbindung in Kali gelöst keine violette, sondern milchig trübe Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung in möglichst gereinigtem Zustande ist noch nicht festgestellt.

Die so eben näher bezeichneten Ergebnisse der Untersuchung der vom gefällten Legumin abgeschiedenen Flüssigkeit beweisen, dass ausser diesem und dem für Eiweiss gehaltenen Körper noch erhebliche Mengen andrer stickstoffreicher, eiweissartiger Substanzen gelöst werden.

II. Linsen. (Ervum lens.)

Dumas und Cahours sagen, dass das Legumin aus Linsen eben so leicht darzustellen sei, wie aus Erbsen. Ich kann dem nicht beistimmen; die wässrige Lösung ist sehr trübe und schwierig zu filtriren; die Niederschläge aus der durch Decantation geklärten Flüssigkeit sind sehr voluminös, schleimig-flockig und auch sehr unrein.

Wird die getrocknete grauweisse, lockere Substanz in Kaliwasser gelöst, so entsteht eine stark röthliche Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie durch Stehen klar geworden ist, Säure einen dunkel aschgrauen Niederschlag fällt. Ist dieser mit absolutem Alkohol gut entwässert, so bildet er über Schwefelsäure getrocknet eine lockere erdige Masse von dunkel aschgrauer Farbe; in noch wasserhaltigem Zustande trocknet derselbe zu glasigen dunkelrothen dichten Stücken ein.

Samen der Ernten aus verschiedenen Jahren gaben dieselben Resultate.

Die aus wässriger Lösung gefällte und nicht gereinigte Substanz enthielt $14{,}_{85}$ pCt. N. Bei Einwirkung von Kaliwasser blieb ein grosser Theil davon ungelöst.

Das durch Auflösen in Kaliwasser gereinigte Legumin hatte folgende Zusammensetzung:

	1.		2.	Mittel	Berechnet auf aschefreie Substanz.
	a.	b.			
C . .	$50{,}_{67}$	—	$51{,}_{15}$	$50{,}_{91}$	$52{,}_{53}$
H . .	$6{,}_{71}$	—	$6{,}_{55}$	$6{,}_{63}$	$6{,}_{84}$
N . .	$16{,}_{00}$	$15{,}_{92}$	$16{,}_{04}$	$15{,}_{98}$	$16{,}_{49}$
S . .	$0{,}_{38}$	—	—	$0{,}_{38}$	$0{,}_{40}$
O . .	—	—	—	—	$23{,}_{74}$
Phosphorsäure	$3{,}_{10}$	—	—	$3{,}_{10}$	—

Die Analysen weisen eine nicht ganz unerhebliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung vom Erbsenlegumin nach, die ihren Grund aber hauptsächlich in der Schwierigkeit hat, das Legumin hinlänglich rein darzustellen. Die Farbe der Lösungen muss anhängendem Farbstoff der Schale zugeschrieben werden, doch löste sich die aus sogenannten weissen Linsen dargestellte Substanz mit gleich dunkler Farbe auf.

Die Ausbeute an roher Substanz war verhältnissmässig gering; 400 Grm. gaben $20{,}_{9}$ Grm. Legumin $= 5{,}_{2}$ pCt.

III. Wicken.

a. Gewöhnliche Futter-Wicke (Vicia sativa).

Die meisten der untersuchten Samen fand ich neutral, einige jedoch zeigten eine schwach saure Reaction.

Wenn das Pulver mit kaltem Wasser angerührt wird, so tritt fast augenblicklich, stärker nach einiger Zeit, der

Geruch nach Blausäure auf; als ein Theil der wässrigen Lösung mit wenig Schwefelsäure zur Ausfällung des Legumins versetzt war und das Filtrat von diesem destillirt wurde, so gaben die ersten Portionen der übergegangenen Flüssigkeit die bekannten Reactionen auf Blausäure, welche bereits am Geruch erkannt war.

Aus dem Auftreten dieser flüchtigen Säuren musste auf einen Gehalt der Wicken an Amygdalin geschlossen werden.

Das aus der wässrigen Lösung leicht darzustellende Legumin ist nach dem Trocknen eine lockere, weisse Masse mit röthlichem oder gelblichem Schimmer, löst sich leicht und fast ganz klar in Kaliwasser auf.

Die Analyse ergab:

	a.	b.	Mittel	Ber. auf aschefreie Subst.
C . .	49,79	—	49,79	51,14
H . .	6,88	—	6,88	7,06
N . .	16,42	16,39	16,40	16,87
S . .	0,38	—	0,38	0,40
O . .	—	—	—	24,53
Asche mit	2,65	—	2,65	—
Phosphorsäure	(2,50)	—	(2,50)	—

Aus Wickenpulver (von Wicken aus Attica in Griechenland), das zur Gewinnung der nachstehend erwähnten Körper mit 90 grädigem Spiritus ausgekocht war, wurde durch Behandlung mit Kaliwasser eine beträchtliche Menge einer dem Legumin ähnlichen Substanz gelöst und mit Säuren gefällt; sie war reicher an N als die aus wässriger Lösung gefällte Substanz und wie folgt zusammengesetzt:

	A. mit Essigsäure gefällt. (Aschefrei ber.	B. mit Schwefelsäure gefällt. Aschefrei ber.)
C . .	51,22	51,42
H . .	6,83	6,87
N . .	17,64	17,69
S . .	0,45	0,48
O . .	23,90	23,54
Asche	1,39 pCt.	1,61 pCt.

Die wässrige Lösung von 300 Grm. Wickenpulver, wobei dieses nur unvollständig erschöpft war, gab 20,6 Grm. = 6,9 pCt. Legumin; aus der ungelösten Masse wurden bei Behandlung mit Kaliwasser noch erhalten 15,4 Grm. = 5,1 pCt., im Ganzen also geben die Wicken ca. 12 pCt. Legumin.

Gehalt der Wicken an Amygdalin.

Nach dem zweifellos nachgewiesenen Auftreten von Blausäure beim Anrühren mit Wasser, versuchte ich das Amygdalin, dessen Anwesenheit angenommen werden musste, nach dem von Wöhler und v. Liebig zur Darstellung aus bittern Manndeln angewendeten Verfahren darzustellen, obwohl nur sehr geringe Mengen davon, nach der Menge der gebildeten Blausäure, vorhanden sein konnten. Die mehrfach wiederholten Versuche gaben allerdings nicht das gehoffte Resultat, führten aber zur Auffindung des nachfolgend etwas näher beschriebenen krystallirten Körpers.

Es wurde durch Auskochen mit Spiritus von 90 pCt. Tr. (0,83 sp. G.), Concentration der Lösung bis auf $^1/_8$ — $^1/_{10}$ des anfänglichen Volumens und Fällen mit Aether eine braune sirupartige Masse erhalten, aus welcher sich nach einiger Zeit Krystallnadeln abschieden, die aber eine ganz andre Zusammensetzung und andere Eigenschaften hatten, als Amygdalin.

Der braune Sirup entwickelte mit Kali gekocht reichlich Ammoniak, mit Mandelmilch in der Kälte keine, und beim Erwärmen damit sehr geringe Mengen Blausäure.

Da bis jetzt keine andre Substanz bekannt ist, welche wie Amygdalin mit Mandelmilch diese Säure giebt, so muss ungeachtet der negativen Resultate der Versuche auf einen Gehalt der Wicken an Amygdalin geschlossen werden; sehr wahrscheinlich zersetzt sich die vorhandene geringe Menge bei der Darstellung bis auf den Rest in der sirupartigen stickstoffhaltigen Masse. —

Stickstoffreiche Asparagin-ähnliche Substanz in Wicken.

Lässt man die durch Aether aus der concentrirten alkoholischen Abkochung gefällte, braune, sirupöse Masse unter diesem einige Tage stehen, so scheiden sich federfahnen-ähnliche Büschel von kleinen, farblosen und glänzenden prismatischen Krystallen, welche nach dem Abgiessen des Aethers leicht durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten werden können, in etwas grösserer Menge ab.

Die braune Mutterlauge setzt bei längerem Stehen in der Kälte noch einige Mengen langsam davon ab und lassen sich diese durch Filtration mit der Wasserluftpumpe von der schliesslich sehr zähen Masse trennen, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser rein darstellen.

Von 1 Kilo Wicken erhielt ich jedoch nur ca. 1 Grm. reine Substanz.

Sie krystallisirt in kleinen farblosen und glänzenden Prismen, nach Beobachtungen unter dem Mikroskop und hat folgende Zusammensetzung:

a) aus Wicken von Attika in Griechenland dargestellt, von Dr. Kreusler analysirt.

b) aus einheimischen Wicken:

	a.	b.	Ber. nach der empirischen Formel $C_8H_{16}N_3O_6$
C	39,03	38,31	38,4
H	6,34	7,09	6,4
N	16,89	17,02	16,8
O	37,74	37,58	38,4

Diese Zusammensetzung erinnert an das wie bekannt in Wickenkeimen und jungen Pflanzen vorkommende Asparagin. Aus den analytischen Resultaten berechnet sich die empirische Formel $C_8H_{16}N_3O_6$, welche von der verdoppelten Formel des Asparagins $2(C_4H_8N_2O_3) = C_8H_{16}N_4O_6$ nur um ein Molekül N abweicht. Doch ist eine nähere Beziehung zum Asparagin bis jetzt noch nicht dargethan.

Die Substanz schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und zersetzt sich dann unter Aufblähen und Verbreitung von brenzlichem Holzgeruch mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle; bei starkem Glühen verbrennt sie vollständig und ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Sie löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser und krystallisirt aus der heissen Lösung langsam in fedrigen Büscheln von kleinen Prismen; in kochendem schwachen Weingeist löst sie sich reichlich, beim Erkalten sich wieder ausscheidend; schwer löslich ist sie in kochendem Weingeist von 0,85 spec. Gew., die heiss gesättigte Lösung giebt nach dem Erkalten keine Krystalle.

Sie ist völlig geschmacklos, zeigt eine sehr schwache alkalische Reaction, wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt und verkohlt, entwickelt mit rauchender rother Salpetersäure übergossen unter lebhaftem Aufbrausen reichliche Mengen von Gas (N), giebt mit Kali gekocht kein Ammoniak.

Mit wenig Salzsäure und Platinchlorid eingetrocknet bilden sich gelbe Krystalle, doch wird die Substanz dabei, wie es scheint, zersetzt. —

Nähere Untersuchungen über die Natur der Substanz hoffe ich später mittheilen zu können.

Die letzten kurzen Mittheilungen zeigen, dass die Futterwicken ausser den Proteinkörpern noch verschiedene andre stickstoff-haltige Körper enthalten: Amygdalin, eine asparaginähnliche Substanz und etwas grössere Mengen nicht krystallirender sirupöser N-haltiger Materien. Die Samen haben dadurch etwas Eigenthümliches den andern Hülsenfrüchten gegenüber, ähnlich sind ihnen nur die Lupinen.

---

b. Saubohnen (Vicia faba).

Das angefeuchtete Pulver der Samen, so wie die wässrige Lösung reagiren meist ziemlich stark sauer.

Die Fällung aus wässriger Lösung setzt sich ziemlich rasch zu einer wenig voluminösen Masse ab. Sie ist nach dem Trocknen völlig weiss, wenig zusammenbackend und leicht zu mehligem Pulver zerreiblich.

In Kaliwasser löst sie sich mit Zurücklassung einer geringen Menge Substanz und mit bräunlichgelber Farbe leicht auf.

Zur Analyse wurde genommen:

a) Legumin aus nicht filtrirter wässriger Lösung;

b) Legumin in Kaliwasser gelöst und aus klar filtrirter Lösung durch Essigsäure gefällt.

a.

	1.	2.	Mittel	Aschefrei ber.
C . .	50,31	—	50,31	51,55
H . .	7,02	—	7,02	7,19
N . .	16,61	16,70	16,65	17,06
S . .	0,39	—	0,39	0,40
O . .	—	—	—	23,80
Asche	2,40	—	2,40	—
mit Phosphorsäure	(1,74)	—	(1,74)	—

b.

		Aschefrei ber.
C . .	50,53	51,25
H . .	6,93	7,03
N . .	16,91	17,16
S . .	0,38	0,40
O . .	—	24,16
Asche	1,44	—
mit Phosphorsäure	1,42	—

Kupferoxyd-Verbindung dieses Legumins.

Dieselbe wurde so dargestellt, wie die von Erbsenlegumin (s. dieses). Die blauflockige Verbindung war in Folge ungenügender Behandlung mit absolutem Alkohol zu schwarzgrünen Stücken eingetrocknet, welche sich jedoch fein gepulvert, leicht in sehr verdünnter Kalilauge zu blauvioletter Flüssigkeit lösten.

a) Zusammensetzung der Kupferverbindung — 1 und 2: verschiedene Präparate.

b) Aus dieser Verbindung berechnete Zusammensetzung des Legumins.

	a.		b.
	1.	2.	
C . .	42,70	—	51,33
H . .	5,83	—	7,01
N . .	14,30	—	17,21
S . .	0,83 (?)	—	24,45
O . .	19,41	—	
CuO .	13,61	14,10	
Aschenbestandth.	3,32	3,05	

Es geht also auch dies Legumin, ohne sich im geringsten zu verändern, eine Verbindung mit Kupferoxyd ein; der etwas hohe Gehalt an S in der letztern erklärt sich aus einem verbliebenen sehr kleinen Rest von Schwefelsäure, da das Präparat mit schwefelsaurem Kupfer dargestellt war.

Andre Proteinstoffe der Saubohnen.

1) Eiweiss (?). Wenn die vom Legumin abgenommene Lösung für sich bis zum Sieden erhitzt wird, so bildet sich ebenso, wie bei Erbsen ein beträchtlicher flockiger Niederschlag, der leicht zu sammeln und rein darzustellen ist. Derselbe ist getrocknet von aschgrauer Farbe, locker und von erdiger Beschaffenheit; löst sich sehr leicht und völlig klar in Essigsäure und Kaliwasser. Als Zusammensetzung fand ich für aschefreie Substanz:

C . .	54,33
H . .	7,19
N . .	16,37
S . .	0,89
O . .	21,22
Asche =	1,76

In der Zusammensetzung und im Verhalten zu Essigsäure und Kali stimmt die Substanz weder mit dem Eiweiss noch mit dem Legumin überein.

2) Fällt man dieselbe Lösung, ohne sie vorher zum Kochen zu erhitzen, mit essigsaurem Kupfer, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so wird eine beträchtliche Menge bläulichweisser flockiger Substanz gefällt, die getrocknet, eine blaugrüne erdige Masse bildet und bei 130° getrocknet folgende Zusammensetzung hat nach der Analyse von W. Dittmar:

CuO + Phosphorsäure 30,72 pCt.
Organische Substanz 69,28 „

	a. Kupferverbindung	b. daraus berechnete organische Substanz
C . .	34,98	50,49
H . .	5,10	7,36
N . .	10,53	15,20
S . .	—	26,95
O . .	—	
CuO + Phosphorsäure	30,70	

Die Verbindung löst sich in Kali grösstentheils auf mit violettblauer Farbe unter Abscheidung von etwas phosphorsaurem Kupfer; Essigsäure fällt aus der Lösung einen voluminösen flockigen kupferhaltigen Niederschlag, welcher den Proteinkörper in reinerem Zustande als in der Rohfällung enthält. Derselbe scheint mit dem vorigen (Eiweiss?) identisch zu sein.

3) Aehnlich wie bei Erbsen entsteht in der vom erwähnten Kupferniederschlage abgenommenen Lösung, welche Kupfersalz in grossem Ueberschuss gelöst enthält, mit Kali eine voluminöse grünflockige Fällung, die neben andern Körpern auch noch bedeutende Quantitäten eiweissartige Substanzen enthält, die bis jetzt aber nicht untersucht sind.

Die Saubohnen enthalten somit ausser dem Legumin noch bemerkenswerthe Quantitäten andrer Eiweisskörper in der wässrigen oder mit Kaliwasser bereiteten Lösung.

Es wurde erhalten:

1) aus wässriger Lösung von 300 Grm. feingepulverter Saubohnen 48 Grm. Legumin = $16_{,0}$ pCt.
2) aus schwach alkalischer Lösung
von 4000 Grm. gepulverter Samen 505 Grm. Legumin = $12_{,5}$ pCt,
von 2000 Grm. Samen
Legumin 315 Grm. = $15_{,7}$ pCt.
Kupferniederschlag 90 Grm.
mit 59 Grm. Proteinsubstanz = $3_{,0}$ „
$18_{,7}$ pCt.

Das Legumin der Saubohnen ist sehr leicht darzustellen, die Lösungen mit alkalischem Wasser klären sich sehr gut und rasch, die Ausbeute ist sehr reichlich und die Niederschläge lassen sich leicht sehr rein darstellen.

c. **Pferdebohnen** (Vicia faba minor).

Bei diesen im Felde erbauten Samen verhält es sich ebenso wie bei den ächten Saubohnen; das Pulver reagirt, mit Wasser angefeuchtet, aber sehr sauer, ebenso die wässrige Lösung und werden daher erst nach dem Neutralisiren des mit viel Wasser angerührten Pulvers mit Kali grössere Mengen Legumin gelöst. 200 Grm. Bohnenschrot erforderten $1_{,05}$ Grm. Kali zur Aufhebung der sauren Reaction der Flüssigkeit.

Die davon erhaltene klar filtrirte Lösung gab $16_{,3}$ Gramm völlig weisses Legumin. Aus ebenso dargestellter, aber nicht filtrirter Lösung von 200 Grm. wurden $20_{,0}$ Grm. = $10_{,0}$ pCt. gewonnen.

Die Zusammensetzung des Legumins

a) aus klar filtrirter } Lösung
b) aus nicht filtrirter }

ist:

	a.	Aschefrei ber.	b.	Aschefrei ber.
C . .	$50_{,81}$	$51_{,90}$	$50_{,33}$	$51_{,32}$
H . .	$6_{,57}$	$6_{,71}$	$6_{,89}$	$7_{,02}$
N . .	$16_{,43}$	$17_{,78}$	$16_{,12}$	$16_{,43}$
S . .	$0_{,31}$	$0_{,32}$	$0_{,41}$	$0_{,42}$
O . .	—	$24_{,29}$	—	$24_{,80}$
Asche	$2_{,11}$	—	$1_{,82}$	—
mit Phosphorsäure	$(1_{,65})$	—	$(1_{,93})$	—

C. Bohnen (Phaseolus).

Bei den angewandten zwei Bohnensorten fand ich die Darstellung von Legumin schwierig und umständlicher als aus andern Samen. Dumas und Cahours sagen: „Die Bohnen enthalten eine gummöse Substanz, welche, abgesehen vom Stärkemehl, die Bereitung sehr aufhält, indem sie das Filtriren und Aussüssen verhindert“. Hiermit stimmen meine Erfahrungen im Wesentlichen überein, doch theile ich die Meinung, dass die besondern Eigenschaften des Bohnenlegumins von der Anwesenheit einer gummösen Substanz herrühren, nicht, sondern sehe sie als demselben eigenthümlich an.

Die Zusammensetzung des Legumins weicht im Gehalt an N von dem der andern Samen erheblich ab und ist bedeutend geringer.

a. Weisse Gartenbohnen.

Das Pulver derselben und die wässrige Lösung zeigten eine schwach alkalische Reaction. Die gepulverten Samen wurden mit reinem Wasser behandelt, die Lösung decantirt und dann mit dem Heber abgenommen.

Der Niederschlag mit Essigsäure ist sehr voluminös und gallertartig, setzt sich nur wenig zusammen und lässt auf dem Filter die

Fällungsflüssigkeit nur langsam durchlaufen. Die voluminöse Beschaffenheit erhält sich zum Theil noch bei der Behandlung mit Spiritus, Aether und Alkohol: doch schrumpft die Substanz beim Trocknen sehr zusammen und bildet zuletzt eine weisse, wenig zusammenhängende, zu mehligem Pulver zerreibliche Masse.

Sie löst sich farblos und fast völlig klar in Kaliwasser, mit braunrother Farbe in kochender Schwefelsäure; die letztere Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit Wasser klar. Diese Reactionen sprechen gegen die Anwesenheit gummöser Substanzen, da diese durch Schwefelsäure zersetzt und schwerlösliche humusartige Körper gebildet werden.

Die filtrirte wässrige Lösung giebt zwar ein etwas reineres stickstoffreicheres Präparat, doch ist es, da die Flüssigkeit sehr langsam filtrirt, sehr zeitraubend etwas grössere Mengen davon darzustellen und kann dies auch nur bei entsprechend niedriger Temperatur durchgeführt werden. Substanz aus nicht filtrirter Lösung gab $14{,}_{07}$ und $13{,}_{73}$ pCt., aus klar filtrirter $14{,}_{70}$ pCt. Stickstoff. Ein aus sauer gewordener Lösung gefällter Niederschlag enthielt $14{,}_{4}$ pCt.

200 Gramm Bohnen gaben 22 Gramm = 11 pCt. getrocknetes Legumin.

Die Zusammensetzung der aus nicht filtrirter Lösung dargestellten Substanz ist:

	1.	2.	Mittel	Ber. auf aschefr. Subst.
C . .	49,74	49,56	49,65	51,48
H . .	6,86	6,72	6,79	7,04
N . .	14,07	13,73	13,90	14,40
S . .	0,41		0,41	0,42
O . .	—		—	26,66
Asche	3,57		3,57	—
mit Phosphorsäure	(3,55)		(3,55)	—

b. Gelbschalige Gartenbohnen.

Pulver und Lösung neutral. Die Lösung in reinem Wasser wurde klar filtrirt. Der Niederschlag mit wenig Essigsäure war schleimigflockig und dem aus weissen Bohnen ähnlich.

Das Legumin löste sich nicht klar in Kaliwasser; mit kochender Schwefelsäure gab es eine klare braunrothe, auch nach dem Verdünnen mit Wasser klare gelbe Lösung.

Von 300 Gramm der Bohnen wurde erhalten 10,8 Gramm = 3,6 pCt.

Die Zusammensetzung ist:

				Ber. auf aschefr. Subst.
C . .	—	49,65	—	51,47
H . .	—	6,65	—	6,89
N . .	—	14,54	—	15,12
S . .	—	0,47	—	0,48
O . .	—	—	—	26,04
Asche	—	3,54	—	—
mit Phosphorsäure		(3,40)	—	—

Uebersicht

der Resultate bei Untersuchung des Legumins.

1. Zusammensetzung des Legumins einschliesslich der Asche und der Phosphorsäure.

I. Erbsen.	C.	H.	N.	S.	Asche	Phosphorsäure
Gelbe Felderbsen:						
1) aus klar filtrirter Lösung	50,18	7,13	16,05	0,37	2,70	(2,45)
2) aus nicht „ „	50,42	6,88	16,00	0,39	1,93	(2,21)
3) in Kaliwasser gelöst	50,96	6,86	16,52	0,44	1,69	(1,59)
4) nach dem Auskochen der Erbsen mit Spiritus in Kaliwasser gelöst	50,33	6,84	16,55	—	1,70	—
Grüne Felderbsen	49,56	6,85	16,27	0,34	3,58	(3,10)
Graue „	49,14	6,88	16,12	0,32	3,14	(3,14)
Gelbe Gartenerbsen	50,34	6,80	16,91	0,44	1,58	(1,65)
II. Linsen.	50,91	6,63	15,98	0,48	—	(3,10)
III. Wicken.						
Gewöhnliche Futterwicke	49,79	6,88	16,40	0,38	2,65	(2,50)
Saubohnen:						
1) aus nicht filtrirter Lösung	50,31	7,02	16,65	0,39	2,40	(1,74)
2) in Kali gelöst und gefällt	50,53	6,93	16,91	0,38	1,44	(1,42)
Pferdebohnen (Vicia faba minor).						
1) aus nicht filtrirter Lösung	50,33	6,89	16,12	0,41	1,82	(1,93)
2) aus klar „ „	50,81	6,57	16,43	0,31	2,11	(1,65)
IV. Bohnen.						
Weisse Gartenbohnen	49,65	6,79	13,99	0,41	3,57	(3,55)
Gelbe „	49,65	6,65	14,59	0,47	3,54	(3,40)

2. Zusammensetzung, berechnet auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz.

I. Erbsen.	C	H.	N.	S.	O.
Gelbe Felderbsen:					
1) aus klar filtrirter Lösung	51,57	7,32	16,50	0,39	24,22
2) aus nicht „ „	51,55	7,03	16,36	0,40	24,66
3) in Kali gelöst	51,87	6,96	16,80	0,45	23,92
4) nach dem Auskochen mit Spiritus gelöst	51,20	6,96	16,83		25,01
Grüne Felderbsen	51,40	7,10	16,87	0,35	24,28
Graue „	50,74	7,10	16,64	0,33	25,19
Gelbe Gartenerbsen	51,28	6,92	17,22	0,45	23,13
II. Linsen.	52,53	6,84	16,49	0,40	23,74
III. Wicken.					
Gewöhnliche Futterwicke	51,44	7,06	16,87	0,60	24,53
Saubohnen:					
1) aus nicht filtrirter Lösung	51,55	7,19	17,06	0,40	23,80
2) in Kali wieder aufgelöst	51,25	7,03	17,16	0,40	24,16
Pferdebohnen:					
1) aus nicht filtrirter Lösung	51,32	7,02	16,43	0,42	24,80
2) aus klar „ „	51,90	6,71	16,49	0,32	24,29
IV. Bohnen.					
Weisse Gartenbohnen	51,48	7,04	14,40	0,42	26,66
Gelbe „	51,47	6,89	15,12	0,48	26,04

Als Mittel der Analysen ergiebt sich für die Zusammensetzung des Legumins:

1) Aus Erbsen, Linsen Wicken.

C . . 51,48
H . . 7,02
N . . 16,77
S . . 0,40
O . . 24,33

2) Aus Bohnen.

C . . 51,48
H . . 6,96
N . . 14,71
S . . 0,45
O . . 26,35

Aeltere Untersuchungen des Legumins.

Das Legumin, und zwar meist das aus Erbsen, ist von allen Eiweisskörpern der Pflanzen wohl am häufigsten untersucht und analysirt worden, aber mit sehr verschiedenen Resultaten.

Die Untersuchungen von Norton und Rüling ergaben eine Zusammensetzung, welche von dem Mittel meiner Untersuchungen nicht allzusehr abweicht und wahrscheinlich nur wenig davon abweichen würde, wenn bessere Aschebestimmungen ausgeführt worden wären. Es fanden:

	Rüling		Norton	
	Für Erbsenlegumin			
C	50,68	50,51	50,72	50,57
H	6,74	6,93	6,56	6,90
N	16,50	16,58	15,77	16,84
S	0,48	0,46	0,77	0,33
O	25,60	25,52	26,18	25,36
	(Asche 0,60 pCt.)		(2,31	1,66 Phosphor
			0,77	1,23 pCt. Asche).

Bei Vergleichung dieser Analysen mit den von mir ausgeführten muss erwogen werden, dass Rüling zwar die Asche, wie es scheint, einfach durch Verbrennung des Legumins, nicht aber die Phosphorsäure bestimmt hat; die Aschebestimmung nach diesem gewöhnlichen Verfahren giebt nur einen Theil der vorhandenen Säure, der grössere Theil verflüchtigt sich und der Verbrennungsrückstand giebt nicht die wirkliche Menge der unorganischen Bestandtheile an.

Die Berechnungen der Analysen bedürften sonach einer Correction, die nachträglich aber nicht ausgeführt werden kann. Ebenso verhält es sich bei den Analysen von Norton, welcher zwar die Phosphorsäure, und den daraus berechneten Phosphor, nebst dem Verbrennungsrückstand bestimmte, wobei aber unentschieden bleibt, welche Menge von Phosphorsäure im Verbrennungsrückstande enthalten war; ausserdem scheint es, dass die Phosphorbestimmungen zu hohe Zahlen ergeben hatten.

Rüling und Rochleder analysirten Bohnenlegumin mit folgenden Resultaten:

	Rüling		Rochleder	
	Bohnenlegumin			
C	51,14	50,69	50,8	52,6
H	7,04	7,29	6,5	7,0
N	—	—	14,0	14,8
S	0,56	0,45	—	—

Diese stimmen mit den von mir erhaltenen meist nahe überein.

Die Arbeiten von Scherer, Rochleder, Noad und Löwenberg können nicht wohl in Betracht kommen, da die an-

gewandten Präparate nach Methoden dargestellt wurden, welche die Annahme, dass sie mehr oder weniger zersetzte Produkte waren, genügend rechtfertigen.

Bei Erbsenlegumin wurden von Völker Schwefelbestimmungen, welche 0,87; 0,85; 0,59 pCt. Schwefel ergaben, ausgeführt; diese Bestimmungen scheinen aber nicht sehr genau zu sein, wenn man berücksichtigt, dass die zahlreichen Bestimmungen von mir und von Rüling sehr wenig von einander abweichen und etwa halb so viel Schwefel nachweisen.

Dumas und Cahours geben als Zusammensetzung des Legumins von

	Erbsen	Bohnen	Linsen
C . .	50,53	50,69	50,46
H . .	6,91	6,81	6,65
N . .	18,15	17,58	18,19
O . .	24,41	24,92	24,70

dieselbe also, welche Conglutin von Mandeln und Lupinen besitzt; sie erwähnen ausserdem nirgends Schwefel als Elementar-Bestandtheil der Substanz. Die hohen Gehalte an Stickstoff erscheinen insofern unerklärlich, als es keinem der andern Chemiker gelungen ist, Präparate von demselben hohen Gehalt an N zu erhalten, ausgenommen bei Conglutin der Mandeln.

Es war indessen denkbar, dass Dumas und Cahours Erbsen, Bohnen etc. aus Gegenden mit heissem trocknen Klima zur Darstellung des Legumins verwendet hatten und diese ein dem Conglutin ähnliches und damit gleich zusammengesetztes Legumin enthielten.

Um dies zu untersuchen, stellte H. Dr. Pott aus Erbsen und Platterbsen (Lathyrus sativus), welche durch Vermittlung des H. Dr. Kreussler direct aus den Gouvernements Cherson und Jekaterinoslaw in Süd-Russland bezogen waren, Legumin dar. Die Analyse der Präparate ergab:

	Legumin von Erbsen (Cherson)			Platterbsen (Jekaterinoslaw).		
			Mittel			Mittel
C . .	50,55		50,55	50,83	50,21	50,52
H . .	6,73		6,73	6,92	6,68	6,80
N . .	16,45	16,37	16,41	16,38	16,47	16,42
S . .	0,45	0,46	0,45	0,46	0,46	0,46
O . . .	—	—	—	—	—	—
Asche	3,15	—	3,15	3,10	3,08	3,09
mit Phosphorsäure	(1,30)		(1,30)	(1,10)	—	—

Berechnet auf aschefreie Substanz.

	E.	P. E.
C	52,15	52,14
H	6,95	7,01
N	16,95	16,93
S	0,46	0,47
O	23,49	23,48

Darnach hat die Annahme, dass die Hülsenfrüchte des heissen trocknen Klima's ein N-reicheres Legumin enthalten, keine Berechtigung.

Eigenschaften und Verhalten des Legumins.

1) Das trockne Legumin schmilzt in der Hitze, jedoch bei viel höherer Temperatur, als die in Weingeist löslichen Kleberproteinstoffe, bläht sich dabei sehr auf und bildet dann eine voluminöse, nicht zusammensinkende schaumige Masse. Es verbrennt für sich bei anhaltendem Glühen an der Luft, selbst im Sauerstoffstrome selten nur ganz vollständig, hinterlässt vielmehr meist einen Rest von Kohle, welcher von Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen durchdrungen, äusserst schwierig verbrennlich ist und erst nach stundenlangem Glühen im Sauerstoffstrome bis auf ein Minimum reducirt wird.

2) In Folge des Gehalts an Phosphorsäure zeigt es stets saure Reaction.

3) Reines Wasser löst es sowohl im frischgefällten, als auch im trocknen Zustande nicht oder doch nur in äusserst geringer Menge; beim Kochen damit wird es auch unlöslich in Alkalien und Säuren.

Die von Dumas und Cahours behauptete grosse Löslichkeit in reinem Wasser beruht vielleicht darauf, dass die wässrigen Auszüge von Hülsenfrüchten grössere Mengen von Proteinkörpern enthalten, die, wie ich nachgewiesen habe, durch Essigsäure nicht gefällt werden und in der Fällungsflüssigkeit des Legumins zurückbleiben, von D. und C. aber möglicher Weise für durch Wasser gelöstes Legumin gehalten wurden.

4) Leicht und in reinem Zustande auch vollständig löslich ist es in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, welche eine geringe Menge Kali enthalten; in beträchtlicher Quantität, jedoch stets trübe wird es auch von basisch phosphorsauren Alkalien gelöst.

Es genügt, gepulvertes trocknes Legumin mit Wasser, dem einige Milligramm Kalihydrat zugesetzt sind, sehr kurze Zeit stark zu schütteln, um in der erhaltenen Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt ist, durch Essigsäure einen beträchtlichen Niederschlag zu erzeugen. Die Lösung in alkalischem Wasser ist meist schwach gelb oder wie bei Wicken und Linsen auch röthlich gefärbt (wohl meist nur in Folge eines geringen Gehalts an Farbstoff der Schale).

5) Essigsäure, auch sehr verdünnte Salzsäure lösen etwas Legumin auf; die Löslichkeit in Essigsäure ist, sobald diese ziemlich concentrirt angewandt wird, beträchtlich, doch bleibt auch bei anhaltendem Erwärmen damit ein Theil ungelöst zurück.

6) Kochende concentrirte oder mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure erzeugt eine dunkelbraune oder dunkelrothbraune klare Lösung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser gelb- oder röthlichbraun gefärbt ist und völlig klar bleibt. Gliadin, Mucedin und Gluten-Fibrin lösen sich hierbei farblos oder mit schwach röthlicher Färbung.

7) Nach andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden sich Zersetzungsprodukte, unter welchen sich neben Tyrosin, Leucin, geringere Mengen Glutaminsäure, dagegen grössere Mengen von Asparaginsäure*) finden; wogegen das Verhältniss dieser Säuren zu einander bei Gluten-Casein und Conglutin das umgekehrte ist. Legumin aus Saubohnen gab

von 100 Th. trockner Substanz
Asparaginsäure 3,5 pCt.
Glutaminsäure 1,5 „

8) Alkalische Lösungen werden durch die meisten Metallsalze gefällt; es entstehen hierbei käsig-flockige Verbindungen des Legumins mit den Metalloxyden, mit welchen es sich in bestimmtem Verhältniss zu verbinden scheint. Sie sind unlöslich in Wasser, meist auch in verdünnten Alkalien, werden durch überschüssiges Alkali grösstentheils, durch Säuren alle zersetzt. Die Kupferoxydverbindung löst sich in verdünntem Kali völlig klar und je nach der Menge Kupferoxyd, die sie enthält, mit röthlich violetter, violetter oder blauvioletter Farbe auf; mit Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet, bildet

*) Die bei den ersten Untersuchungen über diese Zersetzungsprodukte des Legumins gefundene Legaminsäure hat sich bei späteren genaueren Untersuchungen als ein Gemenge von Glutamin- und Asparaginsäure erwiesen.

sie eine lebhaft blaue erdige Masse, wasserhaltig an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet, dunkelgrüne hornartige Stücke mit Glasglanz auf Bruchflächen.

9) In heisser concentrirter Salzsäure lösen sich die Präparate aus Bohnen nicht mit bläulicher, sondern mit brauner Farbe auf.

10) In kochender Salpetersäure von $1_{,2}$ spec. Gew. wird das Legumin nur unvollständig unter reichlicher Entwicklung von rothen Dämpfen gelöst.

D. Oelsamen: Raps und Ricinussamen.

Dass die Oelsamen Pflanzen-Casein in grösserer Menge enthalten, ist längst bekannt; schon J. v. Liebig bemerkt in seiner Abhandlung: Ueber die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs (Ann. d. Chemie und Pharmacie Bd. 39, p. 129): „alle ölreichen Samen enthalten diesen Körper in beträchtlicher Quantität."

Ausser den Untersuchungen über das Casein der Mandeln (s. diese) liegen jedoch nur wenige über diese Substanz in andern ölreichen Samen vor; meine eigenen Arbeiten sind meist noch unvollendet, so dass ich im Nächstfolgenden eben nur Bruchstücke mittheilen kann, die aber jetzt schon zeigen, dass die Annahme: es enthalten die Oelsamen vorwiegend Legumin und Eiweiss, nicht allgemeine Geltung hat.

I. Raps (Brassica rapa oleifera).

Von diesen Oelsamen untersuchte ich zunächst nur die Pressrückstände von der Oeldarstellung, die unter dem Namen Rübkuchen im Handel existiren.

Werden diese als Pulver und zuvor mit Schwefelkohlenstoff oder Aether vollständig entfettet mit kaltem Wasser behandelt, so entsteht eine schwach saure gelbe Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure nur eine geringe Menge Substanz fällt. Bei Behandlung mit Kaliwasser jedoch wird eine Lösung erhalten, die eine grössere Menge des Niederschlags, der sehr feinflockig eine gelblichgraue Farbe hat, giebt. In Kaliwasser, in dem diese Substanz sehr

leicht mit bräunlichgelber Farbe löslich ist, wieder aufgelöst und klar filtrirt, dann abermals gefällt, bleibt zuletzt eine voluminöse lockere Substanz von folgender Zusammensetzung:

		Aschefrei ber.
C . .	49,31	50,36
H . .	6,65	6,79
N . .	15,94	16,28
S . .	1,01	1,02
O . .	—	25,55
Asche	2,09	—

Dieselbe ist sonach in ihrer Zusammensetzung, wie auch in einigen ihrer Eigenschaften von dem Legumin verschieden und kann als mit diesem identisch nicht angesehen werden.

Ich habe indessen Grund, daran zu zweifeln, dass sie überhaupt eine reine und unveränderte Substanz sei; obwohl die Darstellung bei sehr niederer Temperatur erfolgte, bei 5 — 6° C., so trat sowohl bei Anwendung von reinem, wie auch kalihaltigem Wasser schon nach wenigen Stunden der sehr scharfe Geruch nach Senföl hervor, nach 12 — 16 Stunden war derselbe sehr stark und unangenehm. Demzufolge müssen schon bei dieser Temperatur Umsetzungen stattfinden, so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, der aus sehr schwach alkalischer Lösung erhaltene Niederschlag sei ein Produkt der Zersetzung, keine völlig unveränderte Substanz.

Die Fällung mit Säuren ist übrigens unvollständig, indem auch bei vorsichtigster Neutralisation eine beträchtliche Menge Proteinsubstanz gelöst bleibt.

Weitere gründlichere Versuche zur Aufklärung dieser Thatsachen fehlen noch.

II. Ricinussamen.

Die Ricinussamen enthalten nach Nägeli u. A. krystallähnliche Gebilde, sogenannte Krystalloide, welche die mikroskopischen Reactionen auf Proteinstoffe zeigen, in sehr reichlicher Menge und sind diese unter dem Mikroskop ohne Schwierigkeit zu beobachten *).

*) Zahlreiche Abbildungen der Formen solcher Krystalloide aus der Kartoffelknolle (von Ferd. Cohn zuerst beobachtet) und aus den Samen von Bertholletia excelsa, siehe Dippel, das Mikroskop, II. Theil p. 30 u. 31.

Nach Maschke soll der Proteinkörper dieser Krystalloide wesentlich aus Casein bestehen, während Nägeli ausser diesem die Existenz eines zweiten davon verschiedenen Proteinkörpers darin annimmt.

Ich habe mit H. Dittmar bereits einige Versuche über die Natur der Bestandtheile der Krystalloide des Ricinussamen ausgeführt, aus denen sich als vorläufiges Resultat zu ergeben scheint:

1) Dass die Hauptmasse der Proteinsubstanz darin nicht Legumin, sondern ein dem Eiweiss oder dem Gluten-Casein des Weizens nahestehender Körper ist;
2) Dass aber ausser diesem noch andre, und zwar sehr leicht lösliche Eiweisskörper darin enthalten sind.

Zur Darstellung und Untersuchung der Proteinkörper benutzten wir Pressrückstände von Ricinussamen, welche Herr Fabrikbesitzer Dr. L. C. Marquart in Bonn von Trient zu besorgen die Güte hatte.

Beschaffenheit des Materials.

Dasselbe bestand aus einem Gemisch von groben Stücken und feinem durch ein feines Drahtsieb trennbarem Mehl der Samen. Das abgesiebte Mehl, leicht und voluminös, von grauweisser Farbe, untermischt mit Schalenresten, erwies sich unter dem Mikroskop als eine Masse, welche die Krystalloide in grösster Menge und meist noch unversehrt oder doch nur wenig verletzt und in deutlich erkennbarer Form — kurze Prismen mit pyramidalen Endflächen — enthielt.

Die Analyse dieses Krystalloid-Mehls ergab:

In 100 Th. lufttr. Substanz:

Stickstoff	$8{,}_{74}$ pCt.	$= 52{,}_{4}$ pCt. Proteinsubstanz
Fett	$16{,}_{48}$ „	

Verhalten des Mehls zu Wasser und Kaliwasser.

Kaltes Wasser löste etwas Proteinsubstanz auf, doch in zu geringer Menge, um namentlich bei Fällung mit einigen Tropfen Essigsäure zur Untersuchung ausreichendes Material zu gewinnen. Etwas bedeutender war die Fällung, wenn die angesäuerte Lösung zum Sieden erhitzt wurde.

In sehr reichlicher Menge jedoch und fast augenblicklich lösten sich die Krystalloide in Kaliwasser auf; es entstand eine gelb-

braune trübe Lösung, welche durch Decantiren in der Kälte geklärt, mit Säuren neutralisirt einen bedeutenden, dem Legumin ähnlichen weissen Niederschlag gab.

Beim Anrühren mit Wasser und Kaliwasser trat der Geruch nach Blausäure in einiger Stärke auf.

1) Darstellung der caseinähnlichen Substanz. — Auf dieselbe Weise, wie bei Legumin und Conglutin wurden nun grössere Mengen der durch Säuren fällbaren Substanz dargestellt; sie wurde, um die Mutterlaugen auf weitere darin enthaltene Stoffe zu untersuchen, mit Schwefelsäure gefällt, da sich das schwefelsaure Kali beim Eindampfen nicht zersetzt, wie das essigsaure Kali.

Die Substanz bildet von Fett befreit, mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet, eine grauweise lockere, wenig zusammenbackende und leicht zu mehligem Pulver zerreibliche Masse; sie ist fast vollständig löslich wieder in Kaliwasser mit gelbbräunlicher Farbe, wird aber aus dieser Lösung durch Säuren sowohl, wie durch Kupfersalze nur unvollständig wieder gefällt.

Im wasserhaltigen Zustande über Schwefelsäure getrocknet bildet sie gelbbraune hornartige Stücke, die die gleiche Löslichkeit, wie in der andern, mehligen Form besitzen.

Die Ausbeute war erheblich, jedoch dem Gesammtgehalt der Rohsubstanz an Stickstoff und daraus berechneten Proteinkörpern nicht ganz entsprechend; beim Auflösen der Rohsubstanz in Kaliwasser blieb nur wenig Rückstand. — Erhalten wurde von

1500 Grm. . 478 Grm. = $32_{,0}$ pCt.
1300 „ . 421 „ = $32_{,4}$ „
} Casein.

Zusammensetzung des Caseins.

Die Analysen 1 bis 4 beziehen sich auf die direct erhaltene Substanz, jede von verschiedenen Darstellungen, 5 dagegen auf ein Präparat, das durch Auflösen in Kaliwasser, Filtriren der Lösung, dass sie völlig klar war und Fällen mit Essigsäure wieder gewonnen war. Zur Bestimmung des C und H wurde wie bei Legumin und Conglutin mit basisch phosphorsaurem Kalk verbrannt:

	1.	2.	3.	4.	5.	
C . .	51,44	51,30	51,14	50,94	51,52	
H . .	6,84	7,03	6,79	6,80	6,88	
N . .	—	—	—	—	16,73	
S . .	0,93	—	—	—	—	
O . .	—	—	—	—	—	
Asche	2,65	2,42	3,23	3,06	2,38	
	Berechnet auf aschefreie Substanz.					Mittel
C . .	52,84	52,57	52,87	52,55	52,43	52,61
H . .	7,02	7,17	7,01	7,00	7,04	7,05
N . .	—	—	—	—	16,93	16,93
S . .	0,96	—	—	—	—	0,96
O . .	—	—	—	—	—	22,45

Gehalt der Substanz an Phosphorsäure, resp. Phosphor.

Die Menge der Phosphorsäure wurde von Hr. W. Dittmar theils in der mit Baryt bereiteten Asche der Rohpräparate mittelst Molybdänsäure-Lösung, theils in der Schmelze des durch Auflösen in Kali gereinigten Produkts mit Kalihydrat und Salpeter ebenfalls mit Molybdänsäurelösung bestimmt; es ergab sich hierbei

1) für die Rohprodukte in 100 Th. getrockneter Substanz:

Phosphorsäure	
1.	2.
1,72	1,85 pCt.

2) für das gereinigte Produkt:

1,51 pCt.

Werden diese Zahlen unter einander und mit den gefundenen Aschegehalten verglichen, so ist es zweifellos, dass die Fällungen aus den Auflösungen der Krystalloide keinen Phosphor, sondern nur Phosphorsäure enthalten.

Kupferverbindung der gefällten Substanz.

Sie wurde in derselben Weise wie das Legumin-Kupferoxyd, theils mit schwefelsaurem, theils mit essigsaurem Kupfer dargestellt; die gefällte Verbindung löste sich mit blauvioletter Farbe in Kali klar auf; ihr Gewicht im trocknen Zustande war jedoch beträchtlich geringer, als der angewandten Substanz entsprach, namentlich bei Anwendung von essigsaurem Kupfer; hieraus geht hervor, dass die Substanz in Salzlösungen beträchtlich löslich, und insbesondere ganz verschieden ist vom Legumin.

Auch die Zusammensetzung der Kupferverbindung stimmte

nach den bisherigen Versuchen nicht mit der Zusammensetzung der Substanz im freien Zustande überein; es berechnete sich aus den bisher dargestellten Verbindungen und den ausgeführten Analysen eine Proteinsubstanz mit $51,_0 - 51,_8$ pCt. C. — Dieses Verhalten drängt, wenn die Beobachtungen sich bei weiteren Versuchen als richtig bestätigen sollten, zu der Annahme, dass die Fällung aus alkalischer Lösung ein Gemenge wahrscheinlich von Legumin und Eiweiss oder eines Eiweiss-ähnlichen Körpers ist.

Die übrigen Eigenschaften sind noch nicht genügend festgestellt worden, so dass es zur Zeit noch unzulässig erscheint, bestimmte Ansichten über den Charakter der Substanz auszusprechen.

2) Eiweiss. — Durch Erhitzen der Mutterlaugen von dem so eben erwähnten casein-ähnlichen Körper und Concentriren im Wasserbade, wird ein aus weissen, voluminösen und zarten Flocken bestehendes Coagulum erhalten, das nach seiner Zusammensetzung und nach seinem Verhalten zu Lösungsmitteln, — es ist unlöslich in Kaliwasser und verdünnten Säuren, — für Eiweiss gehalten werden muss. Der Gehalt an C und H wurde gefunden:

	1.	2.	
C . .	$53,_{52}$	$53,_{11}$	mit $2,_{69}$ pCt Asche.
H . .	$7,_{34}$	$7,_{41}$	
	Aschefrei berechnet		

3) Proteinsubstanzen, in der Fällungsflüssigkeit gelöst. — Nach Abscheidung des Eiweisses finden sich in der Flüssigkeit noch namhafte Quantitäten von Proteinstoffen, die ich theils direct durch Kupfervitriol und Kali fällte, theils nachdem die Flüssigkeit beinahe bis zur Trockne gedampft und der noch flüssige Rückstand, aus welchem ein Theil schwefelsaures und phosphorsaures Kali auskrystallisirte, mit Alkohol gefällt war. Da sich dieser Niederschlag leicht wieder in Wasser zu einer schäumenden bräunlichen Flüssigkeit löste, so wurde die Fällung mit Alkohol mehrfach wiederholt und dann mit Kupfervitriol und Kali, wobei ein sehr bedeutender Niederschlag entstand, gefällt, der Niederschlag so viel wie möglich, doch da sich die Proteinsubstanz auch in dieser Verbindung beträchtlich löste, nicht vollständig ausgewaschen.

Die Kupferverbindungen lösen sich völlig klar und mit blauvioletter Farbe in Kali; nach völliger Verbrennung der

organischen Substanz geben sie Rückstände die neben Kupferoxyd verhältnissmässig bedeutende Mengen Phosphorsäure enthalten. Es ist nun noch nicht ermittelt, ob diese Phosphorsäure von der organischen Substanz allein (d. h. einem Gehalt derselben an Phosphor oder Phosphorsäure) herrührt, oder ob sie einfach beim Fällen mit Kupfersalz und Kali mit niedergeschlagen wurde. —

Aus diesen noch sehr ungenügenden Untersuchungen geht mit einiger Sicherheit hervor,

dass die Zusammensetzung der sogenannten Krystalloide im Ricinussamen ziemlich complicirt ist, und mindestens 2 verschiedene Proteinkörper, welche mit Legumin und Conglutin nicht identisch sind, darin vorkommen.

Die Eiweisssubstanzen zeigen eine grössere Löslichkeit in Salzen als Legumin und Conglutin. —

Gehalt der Ricinussamen an Amygdalin.

Die Blausäureentwicklung bei Behandlung des Ricinuspulvers mit Wasser oder Kaliwasser liess auf einen Gehalt an Amygdalin schliessen. Bevor Versuche zur Darstellung dieser Substanz angestellt wurden, war die Bildung von Blausäure durch die bekannten Reactionen bestimmt nachgewiesen und hierzu von der nach Ausfällung der caseinähnlichen Substanz erhaltenen Flüssigkeit so viel abdestillirt worden, dass sich im Destillat die Cyanverbindung sicher erkennen liess.

Bei den Versuchen zur Darstellung des Amygdalins konnte wie bei den Wicken kein krystallisirtes Amygdalin erhalten werden; es verblieb vielmehr eine sirupöse Masse, welche mit wenig zerriebenen süssen Mandeln gemischt und erwärmt beträchtliche Mengen Blausäure entwickelte. Auch nach längerer Zeit entstanden darin keine Krystalle; gleichwohl muss nach der Reaction, welche die Mandeln hervorriefen auf einen nicht ganz unbeträchtlichen Gehalt an Amygdalin geschlossen werden, so lange nicht nachgewiesen werden kann, dass noch andre Körper existiren, die sich unter denselben Umständen in derselben Weise zersetzen.

E. Lupinen und Mandeln.

Das Casein dieser Samen ist in seiner Zusammensetzung und einigen seiner Eigenschaften von dem der besprochenen Hülsenfrüchte und Oelsamen, dem Legumin, sehr wesentlich verschieden. Ich fand für dasselbe beziehentlich des Gehalts an C und N nahezu die Zusammensetzung, welche Dumas und Cahours für Legumin überhaupt angeben und die für das Casein der Mandeln von Norton und Rochleder bereits bestätigt wurde.

Jedoch unterscheiden sich die Substanzen aus gelben Lupinen und Mandeln im Gehalt an Schwefel, so dass sie unter sich nicht als vollkommen identisch angesehen werden können.

Ich habe nun dieses Pflanzen-Casein **Conglutin** genannt, um schon im Namen die Verschiedenheit vom Legumin auszudrücken und alle Gründe sprechen dafür, dass diese Unterscheidung auch fernerhin beibehalten werde. —

I. Gelbe Lupinen (lupinus luteus).

Diese Samen sind bekanntlich sehr reich an Proteinsubstanzen, sie werden im Gehalt daran von keinem der andern cultivirten Samen übertroffen.

Ihr intensiv bittrer Geschmack, welcher sie als Futtermittel für die meisten Nutzthiere direct unverwendbar macht, veranlasste verschiedene Untersuchungen über die Stoffe, von welchen diese Bitterkeit herrührt und Versuche zur Beseitigung derselben; sie führten zur Auffindung einiger stickstoffreicher Substanzen, welche den Charakter organischer Basen haben (nach Untersuchungen von Eichhorn, Siewert und Ad. Beyer).

Die Samen besitzen ferner eine stark saure Reaction, hervorgerufen durch einen beträchtlichen Gehalt an sauren Salzen der Oxalsäure, Citronensäure und Aepfelsäure.

Da sie keine Stärke enthalten, so wird die Darstellung von Proteinkörpern aus den gepulverten Samen in mancher Beziehung sehr erleichtert und sind diese in so grosser Menge daraus zu gewinnen, wie aus keinem der andern Samen. —

a. Das Conglutin.

Darstellung des Conglutins. Reines Wasser löst nur eine geringe Proteinsubstanz auf, und giebt die wässrige Lösung mit Essigsäure einen unbedeutenden Niederschlag. Setzt man aber dem Wasser so viel Kali zu, dass nach gutem Durchrühren der Masse eine bleibende schwach alkalische Reaction wahrzunehmen ist, so wird in der durch ein Haarsieb geschlagenen und durch Decantiren geklärten Lösung, welche auch leicht klar filtrirt werden kann, eine verhältnissmässig grosse Menge Substanz in grossen kleberartigen Flocken gefällt.

Die Fällung setzt sich rasch ab, so dass die überstehende Flüssigkeit schon nach einigen Stunden abgegossen werden kann; wird dann filtrirt, mit Wasser gewaschen und darnach mit Weingeist behandelt, so verwandelt sich die dichte Substanz in eine krümliche oder bröckliche Masse, die mit Alkohol, dann mit Aether gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet ein gelblichweisses, etwas zusammenbackendes Pulver darstellt

Um bei 500 Grm. grob gepulverter Lupinen die alkalische Reaction zu erhalten, war der Zusatz von $7{,}_5$ Grm. Kalihydrat = $6{,}_3$ Grm. Kali erforderlich. Bei der Fällung mit Essigsäure muss grosser Ueberschuss an letzterer vermieden werden, da sich das Conglutin in stark saurer Flüssigkeit leicht und in grösserer Menge auflöst, andrerseits Fällungen entstehen, welche sich dem ungelöst gebliebenen Theil beimischen und denselben weniger rein gewinnen lassen.

Das rohe Conglutin wurde wieder in (Kaliwasser 4 Grm. Kalihydrat auf 100 Grm. und 2 Lit. Wasser) gelöst, die Lösung klar filtrirt und mit Essigsäure vorsichtig bis zur Bildung eines grossflockigen, schnell sich absetzenden Niederschlags gefällt, der Niederschlag in angegebner Weise weiter behandelt.

Die Zusammensetzung ist für die zwei verschiedenen Präparate 1 und 2:

	1.	2.	Mittel	Ber. auf aschefr. Subst.
C . .	$50{,}_{13}$	$50{,}_{07}$	$50{,}_{10}$	$50{,}_{83}$
H . .	$6{,}_{93}$	$6{,}_{72}$	$6{,}_{82}$	$6{,}_{92}$
N . .	$18{,}_{40}$	$17{,}_{85}$	$18{,}_{12}$	$18{,}_{40}$
S . .	$0{,}_{93}$	$0{,}_{87}$	$0{,}_{90}$	$0{,}_{91}$
O . .	—	—	—	$23{,}_{24}$
Asche	$1{,}_{45}$	—	$1{,}_{45}$	—
mit Phosphorsäure	$(1{,}_{44})$	—	$(1{,}_{44})$	—

Ich habe mit Hr. Dr. Kreusler grössere Mengen des Conglutins theils im Laboratorium, theils in der Fabrik des Hr. Dr. Marquart in Bonn, welcher die Güte hatte mir die Benutzung der letztern zu Verarbeitung von 5 Ctr. Lupinen zu gestatten, dargestellt. Die hierbei erhaltenen Roh-Präparate waren, da die grösseren Quantitäten des zu verarbeitenden Rohmaterials und der Flüssigkeiten die Aufwendung einer so grossen Sorgfalt wie bei Verarbeitung kleinerer Quantitäten nicht gestatteten, natürlich weniger rein; sie enthielten an N nach Bestimmungen des Hr. Dr. Kreusler:

1.	2.
$16{,}_{73}$	$16{,}_{70}$ pCt.

lösten sich sehr trübe in kochender Schwefelsäure und gaben mit Kaliwasser einen beträchtlichen unlöslichen Rückstand. Bei Behandlung mit dem letztern, indem die Lösungen geklärt und filtrirt wurden, ergaben sich indessen Substanzen, von

1.	3.
$18{,}_{12}$	$18{,}_{33}$ pCt.

Stickstoff, so dass sie schon bei einmaliger Reinigung eine Zusammensetzung hatten, welche mit der oben angegebenen genügend übereinstimmt.

Kupferverbindung des Conglutins.

Wird eine sehr verdünnte Auflösung des Conglutins in Kaliwasser mit Kupfersalzlösung versetzt, so wird dieses in blassbläulichen käsigen Flocken, die etwas Kupferoxyd enthalten, vollständig gefällt; der Niederschlag durch Kali wieder gelöst, mit Kupfersalz wieder gefällt und in dieser Art unter abwechselndem Zusatz der beiden Substanzen weiter behandelt, bis sich derselbe nicht mehr völlig klar in Kali auflöst, ergiebt ein kupferoxydreiches Präparat von Conglutin, dem von Erbsen- und Saubohnenlegumin ähnlich.

Bisher ist es mir indessen nicht gelungen, das Conglutin ganz rein und unzersetzt in die Verbindung überzuführen, es war vielmehr in Folge der Behandlung mit zu concentrirter Kalilauge eine bemerkliche Zersetzung unter Ausscheidung von Ammoniak, das in den filtrirten und abgedampften Mutterlaugen nachgewiesen werden konnte, eingetreten. Wenn die Darstellung bei hinreichend niedriger Temperatur geschieht und mit Vermeidung der Auflösung in überschüssiger Kalilauge, ferner auch möglichst reines Conglutin ange-

wendet wird, sind zweifellos Verbindungen zu erhalten, in welchen sich der Proteinkörper unverändert vorfindet.

Zur Darstellung der folgenden Präparate verwandte ich ein noch unvollständig gereinigtes Conglutin. Sie bildeten sämmtlich lebhaft blaue Stücke von erdigem Ansehen, wenn sie mit absolutem Alkohol genügend entwässert waren; wasserhaltig getrocknet hatten sie hornartiges Ansehen und dunkelgrüne Farbe. Sie lösten sich in Kaliwasser schön violettblau.

Von 4 verschiedenen Präparaten fand ich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.
C . .	43,19	43,32	42,69	42,81
H . .	5,77	5,92	5,66	5,99
N . .	15,22	15,31	15,07	15,07
O . . S . .	22,06	22,90	22,04	22,32
CuO .	11,60	11,18	13,61	13,38
Aschenbestandtheile	2,16	1,37	0,93	0,43

Hieraus berechnet sich als Zusammensetzung der darin enthaltenen Proteinsubstanzen:

	1.	2.	3.	4.
C . .	50,00	49,54	49,92	49,77
H . .	6,66	6,78	6,62	6,95
N . .	17,58	17,50	17,62	17,48
O . . S . .	25,76	26,18	25,84	25,80

Die Verbindung zersetzte sich schon bei 135 — 140 ° C., wurde daher zur Analyse bei 120 ° C. getrocknet.

Die Menge des Conglutins, welche man von den gelben Lupinen erhält, ist sehr beträchtlich, je nach der Reinheit desselben 15 — 33 pCt. der gepulverten Samen; es gaben:

500 Grm. Lupinen 101 Grm. Conglutin = 20,0 pCt.
400 „ „ 62 „ „ = 15,5 „
1000 „ „ 170 „ „ = 17,0 „
1215 Grm. fein gesiebtes Pulver 403 „ „ = 33,1 „
und von 5 Ctr. Samen wurden erhalten 110 Pfd. Conglutin = 22 pCt.

Diese Resultate liessen die Annahme einigermassen berechtigt erscheinen, dass die Lupinen, welche zufolge ihrer Bitterkeit als Futtermittel in der Landwirthschaft nur eine beschränkte Anwendung finden, geeignet sein würden, ein in Kaliwasser leicht lösliches Casein für industrielle Zwecke darzustellen, und damit die Benutzung werthvoller Nahrungsmittel, wie die Milch,

zur Gewinnung derartiger Substanzen ganz oder theilweise wenigstens aufzuheben.

Es würde bei der angegebenen Darstellung des Conglutins ein Extractionsrückstand der Lupinen in fester Form gewonnen werden, der zur Fütterung noch vollkommen tauglich, sogar noch sehr werthvoll und im Gemisch mit etwas phosphorsaurem Kalk und Chlorkalium für alle Thiergattungen verwendbar wäre, da in demselben noch beträchtliche Mengen von Proteinstoffen enthalten und alle übel schmeckenden Materien, welche in die Mutterlauge des Conglutins übergehen, entfernt sind. Dr. Kreusler fand in einem solchen Extractionsrückstande 3,96 und 3,86 pCt. Stickstoff, was einem Gehalt von 23—24 pCt. Proteinstoffen in der trocknen Materie entspricht.

Indessen war, wie schon erwähnt, das in dem ersten Versuch in etwas grösserem Massstabe dargestellte Conglutin noch ziemlich unrein und nur zum grösseren Theil leicht löslich in Kaliwasser; dann ist die Eigenthümlichkeit der Substanz, sich darin mit ziemlich intensiv gelber Farbe zu lösen, bei seiner Verwendung einigermassen störend und die Darstellung, so einfach sie im Allgemeinen ist, hat insofern einige Schwierigkeiten, als sie in ihrem ersten Verlauf nur bei geeignet niedrigrer Temperatur geschehen kann, zur Beseitigung des mitgefällten Fettes ein beträchtlicher Aufwand an Aether und Spiritus erfordert wird und die Trocknung, um die Substanz löslich zu erhalten, nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder in der Leere geschehen darf.

b. Andere Proteinstoffe.

1) Eiweiss? Die Mutterlauge des Conglutins enthält noch beträchtliche Quantitäten von Proteinstoffen; ich habe mich jedoch mit deren Untersuchung nicht weiter befasst und zunächst nur eine Analyse der Fällung ausgeführt, welche beim Erhitzen der genannten Lösung, oder der Flüssigkeit, welche beim Auflösen und Fällen des unreinen rohen Conglutins verbleibt, entsteht.

Die in weissen, etwas voluminösen Flocken coagulirte Substanz ist unlöslich in Kaliwasser und Essigsäure; ihre Zusammensetzung, welche von der des Eiweisses in der Menge an N erheblich abweicht, fand ich:

			Mittel	Aschefrei ber.
C . .	51,65	51,60	51,62	52,63
H . .	7,19	7,46	7,32	7,45
N . .	16,91		16,91	17,24
O . .	—	—	—	21,91
S . .	—	0,75	0,75	0,76
Asche	—	1,93	1,93	—

Sie kann wohl nicht für Eiweiss, sondern muss für unreines Conglutin gehalten werden. Der Umstand, dass die erste Mutter-

lauge noch zahlreiche andre Stoffe neben dem Conglutin gelöst enthält, liess überhaupt nicht hoffen, die darin noch befindlichen Proteinstoffe in reinem Zustande zu erhalten.

2) Setzt man zu den vom ausgefällten Conglutin bleibenden Lösungen noch etwas grössere Mengen Essigsäure hinzu, so entsteht ein nicht sehr bedeutender Niederschlag von etwas voluminösen Flocken, der in geeigneter Weise gereinigt und getrocknet, die Zusammensetzung zeigte:

C . .	48,96
H . .	6,96
N . .	17,196
O . . S . .	26,884

Ich war geneigt, diese Substanz für eine Essigsäure-Verbindung des Conglutins zu halten.

Wenn aber die Mutterlaugen, welche beim Wiederauflösen und Fällen des Caseins verbleiben, statt mit Essigsäure mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer unter gleichzeitigem Zusatz von Kali gefällt werden, so scheidet sich eine grosse Menge Substanz in dichten blauen Flocken ab, die sich rasch als dichte, etwas klebende Masse absetzen. Sie löst sich mit violettblauer Farbe in sehr verdünntem Kali leicht und vollständig wieder auf und wird durch Säure mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder gefällt. Nach dem Trocknen mit Alkohol und über Schwefelsäure bildet sie eine blaue, leicht zu pulvernde, erdige Masse von folgender Zusammensetzung:

a) Kupferoxydverbindung,

b) Proteinkörper, aus a, nach Abzug von Kupferoxyd und Asche berechnet.

	a.	b.
C . .	41,00	48,37
H . .	5,68	6,70
N . .	15,76	18,15
S . . O . .	—	26,78
CuO Asche	15,25	—

Darnach scheinen die von Essigsäure allein und von Kupfersalzlösungen bewirkten Fällungen von derselben Substanz, die im C-Gehalt und im Verhalten zu Essigsäure, in welcher sie bei starker Verdünnung sich leicht löst, vom Conglutin verschieden ist, herzurühren.

Der Kupferniederschlag enthält übrigens im Rückstande nach dem Glühen, beträchtliche Mengen von Phosphorsäure; ob diese nun als solche in der Substanz schon vorhanden oder von einem Gehalt an Phosphor in näherer organischer Verbindung abzuleiten ist, konnte bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden; die Kupferverbindung löst sich aber vollständig und ohne Rückstand in verdünntem Kali auf. Die Mutterlaugen, aus welchen sie gefällt wird, enthalten natürlich phosphorsaure Salze, so dass angenommen werden muss, dass sich phosphorsaures Kupfer mit niederschlägt und in Kali durch Vermittlung der Proteinsubstanz gelöst wird.

c. Sonstige stickstoffhaltige Bestandtheile der Lupinen.

Wie schon erwähnt wurde, haben Eichhorn*), Siewert**) und Ad. Beyer***) Stickstoff-Verbindungen aus den gelben Lupinen dargestellt und untersucht, welche die Eigenschaften organischer Basen haben. —

Indem ich in Bezug der Details dieser verschiedenen Untersuchungen auf die citirten Abhandlungen verweise, soll hier nur erwähnt werden, dass es Eichhorn zuerst gelang, einen Körper von stark alkalischer Reaction und zu einer hellgelben, gummiartigen, spröden Masse, ohne jegliche Krystallisation eintrocknend, und dessen schwefelsaures Salz schöne, durchsichtige, tafelförmige und farblose Krystalle bis zu 10 Mm. Grösse bildete, darzustellen. Eichhorn nannte diese alkaloidische Substanz, die einen sehr bittern Geschmack hatte, Lupinin; er fand darin 8,38 pCt. Stickstoff (bei 100° getrocknet).

Siewert und Beyer, welche ausführlichere Untersuchungen über die Bitterstoffe der Lupinen anstellten, kamen auf verschiedenen Wegen auch zu verschiedenen Resultaten. Siewert fasst die von ihm erhaltenen Resultate, wie folgt, zusammen:

1) In dem Bitterstoff der Lupinen ist der Hauptmenge nach eine krystallisirbare Base $C_{20}H_{21}N_2O$ enthalten, welche bei 261° C. siedet und kein vertretbares Wasserstoffatom enthält (Siewert bezeichnet sie als Dimethylconydrin);

2) Es ist wahrscheinlich, dass der nicht krystallisirbare Theil des Bitterstoffs, der bei 306—310° C. siedet, aus einem Gemenge mehrerer Basen ($C_{14}H_{15}NO_2$ und $C_{16}H_{17}NO_2$) besteht.

Hierzu bemerkt Siewert noch, dass die Base 1 (Dimethylconydrin) nach von ihm ausgeführten Versuchen mit Kaninchen keine anhaltend nachtheilige Wirkung äussert.

---

*) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bd. 9, p. 272—275.
**) Dasselbe Bd. 12, p. 306.
***) Dasselbe Bd. 10, p. 518 und Bd. 14, 168.

Ad. Beyer stellte auf andre Weise als Siewert die Chlorwasserstoff- und Platinsalze zweier basischer Körper, die nach ihm die Formeln $C_{17}H_{36}N_2O_2$ und $C_{10}H_{23}NO_2$ haben, dar.

d. Die Säuren in den Lupinen.

Die stark saure Reaction der Samen, welche auf einen beträchtlichen Gehalt an organischen Säuren darin schliessen liess, veranlassten mich, einige Untersuchungen über die Natur dieser Säuren anzustellen. Ich fand hierbei Oxalsäure und Aepfelsäure*). Dr. Beyer wies die Citronensäure nach und ich kann dessen Angaben, nachdem ich sie geprüft habe, vollkommen bestätigen. Erstere beiden sind in geringer Menge nur vorhanden, wogegen letztere bedeutend vorwaltet.

1) Die Oxalsäure fand ich hauptsächlich in dem Bodensatz der rohen, durch ein Haarsieb geschlagenen Conglutinlösung als oxalsaure Kalkerde in Form eines feinen Krystallmehls, das unter dem Mikroskop gut ausgebildete quadratische Krystalle mit erkennbaren Octaederflächen bildete, vor. Die an Zellfasern reiche Masse dieses Bodensatzes wurde mit heisser verdünnter Salzsäure extrahirt, aus der Lösung mit Ammoniak oxalsaurer Kalk gefällt, dieser dann mehrfach umkrystallisirt. Das gereinigte Salz zersetzte Hr. Dr. Kreusler durch eine Auflösung von Chlorkupfer, das hierbei abgeschiedene oxalsaure Kupfer durch Schwefelwasserstoff und erhielt dann aus der eingedampften und concentrirten Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure schöne, vollkommen farblose, glänzende Säulen und Nadeln von Oxalsäure, deren Zusammensetzung er fand:

		Berechnet nach der Formel $C_2H_2O_4, 2H_2O$
C . .	18,76	19,05
H . .	4,86	4,76
O . .	76,38	76,19

Ich war der Meinung, dass die oxalsaure Kalkerde im Bodensatz der rohen Conglutinlösung durch die Einwirkung andrer oxalsaurer Salze auf die phosphorsaure Kalkerde der Samen entstanden sei, da nach Beobachtungen von Prof. Körnicke, frische Lupinenschnitte bei Befeuchtung mit Wasser nach einiger Zeit deutlich ziemlich zahlreiche, quadratische Blättchen zeigten, nicht aber bei Befeuchtung mit Glycerin. Nachdem indessen von Dr. Pfeffer**) nachgewiesen ist, dass sich in den Zellen des reifen Samens grössere Proteinkörner mit Einschlüssen von tafelförmig krystallisirtem, oxalsauren Kalk vorfinden, muss angenommen werden, dass das Salz fertig gebildet im Samen vorhanden und durch die Auflösung des Conglutins bloss gelegt worden ist.

2) Aepfelsäure. Diese gewann ich aus der Mutterlauge des Conglutins, welche ich, nachdem das beim Erhitzen coagulirte Eiweiss abfiltrirt war, durch Eindampfen etwas concentrirte, dann in der Kälte mit Chlorcalcium und Am-

*) Journal f. pract. Chemie, (2) Bd. 2, 339—347.

**) Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg, December 1871, p. 70.

moniak und so viel Essigsäure, dass die Flüssigkeit stark sauer war, versetzte, wobei etwas Oxalsäure ausgefällt wurde, und die Mischung hierauf bis zu geringem Volumen eindampfte. Das hiernach abgeschiedene Gemisch an Kalksalzen, welches auch bedeutende Mengen an phosphorsaurem Kalk (zufolge des Gehalts der Mutterlauge an phoshphorsaurem Kali) enthielt, wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und nun mit viel Wasser wiederholt ausgekocht; die erhaltenen Lösungen gaben eingedampft einen körnig krystallinischen Rückstand des Salzes einer organischen Säure, mit Spuren von phosphorsaurem Kalk.

Der ungelöste Rückstand löste sich in verdünnter Essigsäure grösstentheils wieder auf, während ein in feinen Nadeln krystallisirtes Kalksalz zurückblieb.

Diese beiden Kalksalze wurden durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Fällung aus dieser, mit Ammoniak schwach übersättigten, und, nachdem wenig gefällter phosphorsaurer Kalk abfiltrirt war, bis nahe zum Kochen erhitzten Lösung gefällt und als vollkommen weisse, körnig krystallinische Substanzen erhalten. Die Zusammensetzung dieses Salzes fand ich:

		Neutraler äpfelsaurer Kalk ber. $C_4H_4Ca_2O_5$,
C	27,85	27,90
H	2,28	2,32
Ca	22,90	23,25
O	46,97	46,53

Ferner wurde aus der essigsauren Lösung des eben erwähnten Gemenges der Kalksalze der Phosphorsäure und organischen Säuren, welche letztere in bedeutender Menge darin noch enthalten waren, mit Bleilösung ein Bleiniederschlag dargestellt, und dieser nach dem Waschen mit kaltem Wasser mit viel Wasser ausgekocht. Das aus der erkaltenden Lösung auskrystallisirte, körnig krystallinische Salz, das wenig Phosphorsäure enthielt und eine andre, direct aus der Lösung der erwähnten Kalksalze dargestellte ebenso beschaffene Bleiverbindung enthielten bei 130° C. getrocknet:

	1.	2.	3.	4.	Aepfels. Blei ($C_4H_4PbO_5$) ber.
C	13,70	13,70	13,76	13,70	14,16 pCt.
H	0,98	0,98	1,00	1,00	1,18 „
Pb	63,64	63,64	62,73	62,26	61,12 „
O	21,68	23,68	22,51	22,04	23,54 „

Die aus dem Bleisalz dargestellte freie Säure krystallisirte bis zur Sirupconsistenz eingedampft langsam aber vollständig in farblosen und glänzenden zu Gruppen vereinigten Säulen. Ihre Lösung wirkt nicht auf polarisirtes Licht; sie ist demnach inactive Aepfelsäure.

Der Gehalt der Lupinen an Aepfelsäure ist gering; wenigstens erhielt ich von ca. 5 Pfd. derselben nur ca. 8 Grm. zum Theil noch nicht ganz reine Säure.

3) Citronensäure. Dr. Ad. Beyer fand in dem alkoholischen Auszuge der Samen nur diese Säure (die landw. Versuchsstationen Bd. 14, 161). Sie wurde zunächst als Bleisalz gefällt, dann nachdem das Blei abgeschieden

war, das Barytsalz und von der aus letzterem dargestellten freien Säure das Silbersalz dargestellt, dessen Zusammensetzung gefunden wurde:

(Bei 100° getrocknet:)		Ber.: citronens. Silber. $C_6H_5Ag_3O_7$.
C . .	13,94	14,04
H . .	1,34	0,97
Ag . .	63,00	63,16
O . .	21,32	21,83

Auch das von Beyer dargestellte Kalksalz stimmte in seiner Zusammensetzung, so wie in seinem Verhalten mit dem citronensauren Kalk überein.

Dieses von Beyer erhaltene Resultat veranlasste mich, einen noch aufbewahrten Rest des oben erwähnten mit Wasser ausgekochten rohen Bleisalzes auf die darin noch enthaltene organische Säure zu untersuchen. Ich erhielt nach geeigneter Behandlung desselben — Abscheidung des Bleis mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Phosphorsäure aus dem erhaltenen Säuregemisch mit Chlorcalcium und Ammoniak, und Fällung des citronensauren Kalks aus der filtrirten Lösung durch Erhitzen bis zum Kochen u. s. w. — eine Säure, welche sich in schönen, grossen, farblosen Krystallen aus der concentrirten Lösung abschied, und in ihrem Verhalten mit der Citronensäure übereinstimmte.

Da die ursprüngliche Menge dieses mit Wasser ausgekochten Bleisalzes, das ich ursprünglich für unreines äpfelsaures Blei ansah, sehr gross war, so muss ich schliessen, dass die Lupinen Citronensäure in viel grösserer Quantität enthalten, als Aepfelsäure und Oxalsäure.

II. Blaue Lupinen.

Das Pulver der Samen und die wässrige Lösung reagiren ebenfalls stark sauer.

Wasser löst nur geringe Mengen Substanz auf, beträchtliche Mengen jedoch nach Zusatz von Kali bis zur alkalischen Reaction des Gemisches.

Von 200 Grm. wurde bei Behandlung mit reinem Wasser durch Essigsäure gefällte Substanz nur 6,2 Grm., mit einem Gehalt von 15,4 pCt Stickstoff erhalten.

Die Fällung aus alkalischer Lösung wurde nach vorausgegangener Reinigung mit Alkohol und Aether wieder in Kali-Wasser gelöst und die Lösung durch entsprechenden Zusatz von Essigsäure in 2 Antheilen gefällt.

Beide Niederschläge waren weniger dicht und viel voluminöser als die Substanz der gelben Lupinen; in ihrem Verhalten von dem Conglutin dieser kaum verschieden, zeigten sie doch eine etwas

andre Zusammensetzung. Diese fand ich bei der zuerst gefällten Substanz:

			Mittel.	Aschefrei berechnet.
C . .	49,80	49,26	49,53	50,66
H . .	6,91	6,79	6,85	7,03
N . .	16,37		16,37	16,65
S . .	0,44		0,44	0,45
O . .	—		—	25,21
Asche	1,71		1,71	—
mit Phosphorsäure	(1,53)		(1,53)	—

Die 2. Fällung ergab:

C . . 48,58
H . . 6,57
N . . 16,55

war also noch weniger rein als die erste.

Ich versuchte nun die Darstellung reinerer Substanzen durch Behandlung mit starker Essigsäure, in welcher sich die Masse leicht bis auf einen nicht bedeutenden Rest, der abfiltrirt wurde, auflöste; die Lösung fällte ich mit Kali, so, dass sie noch schwach sauer blieb. In dem erhaltenen Niederschlage fand ich 17,17 pCt. Stickstoff. — Ferner wiederholte ich mit der Fällung 1 die Auflösung in Kali und partieller Fällung daraus durch Säure; es ergab dann die 1. Ausscheidung 16,83, die 2. 17,2 pCt. N. — Es schien demnach, dass sich auf dem angezeigten Wege stickstoffreichere Substanzen gewinnen lassen, — doch habe ich die Versuche nicht weiter fortgesetzt. —

Entbitterung der Lupinen. Die grossen Vortheile, welche die Beseitigung der Bitterstoffe der Lupinen für eine ausgedehnte Verwendung derselben als Futtermittel gewähren würde, hat zu mannigfachen, auch in grossem Massstabe ausgeführten Versuchen, diese auf eine den wirthschaftlichen Verhältnissen der Oekonomieen entsprechenden Weise zu bewirken, Veranlassung gegeben. Da die Entfernung dieser Substanzen nur durch Auflösen in Flüssigkeiten, welche die Hauptmasse der übrigen Bestandtheile, namentlich der Proteinstoffe möglichst unberührt lassen, und Auswaschen mit Wasser geschehen kann, so ist sowohl die Auslaugung mit reinem Wasser, als auch mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Natron und Salzsäure versucht worden.

Jede dieser Methoden hat ihre Unvollkommenheiten. Die Auslaugung mit Chlorwasserstoff- (Salzsäure-) Wasser, welche von M. Siewert (Jahresbericht für Agriculturchemie 1868 u. 69, p. 519—521) angewendet und empfohlen wurde, beseitigt nun die Bitterkeit beinahe vollständig, entzieht aber den Samen gleichzeitig 20—25 pCt. Proteinsubstanzen, welche, wie beim Conglutin der Lupinen bemerkt ist, in verdünnter Salzsäure sehr

löslich sind, und einen grossen Theil der phosphorsauren Salze. Ich halte das Verfahren deshalb nicht für empfehlenswerth.

Bei Auslaugung unter Zusatz von kohlensaurem Natron werden die bittern Stoffe zwar nicht so vollständig entfernt, aber der Verlust an Proteinstoffen und phosphorsauren Salzen ist etwas geringer, als durch Salzsäure, aber immer noch bedeutend genug, um auch sie für unvortheilhaft erklären zu müssen.

Reines Wasser löst von den Salzen und Proteinstoffen nicht sehr bedeutende Mengen auf und nimmt, wenn man es nicht auf die ganzen, sondern auf die gepulverten Samen wirken lässt, die der allgemeinen Verwendung hinderlichen Substanzen so weit fort, dass die ausgelaugte Masse verwendbar wird, ohne dass bedeutende Verluste an Nährstoffen eintreten. Es will mir scheinen, dass diese einfachste Methode, welche freilich das Pulvern oder Schroten der Lupinenkörner voraussetzt, zugleich die beste und vortheilhafteste ist.

III. Süsse Mandeln.

Die von Hülsen befreiten und gröblich zerstossenen Samen wurden mit reinem Wasser extrahirt, die Lösung filtrirt und mit Essigsäure gefällt.

Der flockige Niederschlag setzte sich schnell zu Boden und wurde, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, filtrirt, mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Aether behandelt.

Beim Uebergiessen mit Alkohol wird die Substanz bröcklich oder krümlich und bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein völlig weisses, mehliges Pulver.

177 Grm. grob gestossener Mandeln gaben 27,5 Grm. Substanz.

Die Zusammensetzung ist:

	1.	2.	3.	Mittel	Aschefr. Subst. ber.
C . .	49,01	48,73	49,01	48,91	50,24
H . .	6,50	6,63	6,77	6,63	6,81
N . .	17,86	17,99	17,83	17,89	18,37
S . .		0,44		0,44	0,45
O . .		—		—	23,13
Asche		2,66		2,66	—
mit Phosphorsäure		(2,38)		(2,38)	—

IV. Bittre Mandeln.

Darstellung wie bei süssen Mandeln. Die reine Substanz ist grauweiss und bildet gleichfalls ein mehliges Pulver.

Sie hatte die Zusammensetzung:

			Mittel	Aschefrei ber.
C . .	50,00		50,00	50,63
H . .	6,70		6,70	6,88
N . .	17,81	17,70	17,75	16,97
S . .	0,39		0,39	0,40
O . .	—		—	24,12
Asche	1,23		1,23	—
mit Phosphorsäure	(1,70)		(1,20)	—

Uebersicht

der Resultate bei Untersuchung des Conglutins.

Die Analysen der aus den verschiedenen Samen dargestellten Präparate gaben, mit Ausnahme der von blauen Lupinen, ziemlich übereinstimmende Resultate, doch sind Conglutin der gelben Lupinen und Mandeln im Gehalt an Schwefel der Art verschieden, dass die Menge des Schwefels in ersterem doppelt so gross ist, als in dem letzteren.

	Süsse,	bittre Mandeln.	Gelbe,	blaue Lupinen.
C . .	50,24	50,63	50,83	50,66
H . .	6,81	6,88	6,92	7,03
N . .	18,37	17,97	18,40	16,65
S . .	0,45	0,40	0,91	0,45
O . .	24,13	24,12	23,24	25,21

Die älteren Untersuchungen der Substanz der Mandeln, welche allein mehrfach und zwar von Dumas und Cahours, ferner von Norton und Löwenberg analysirt wurden, haben ziemlich genau dieselben Resultate ergeben; die genannten Chemiker fanden für dieselbe die Zusammensetzung:

Dumas u. Cahours.		Norton*).		Löwenberg.
		a.	b.	
C . .	50,93	50,50	49,16	51,1
H . .	6,70	6,56	6,51	7,2
N . .	18,77	17,33	17,43	—
S . .	23,70	0,32	0,41	—
O . .		24,24	24,27	—

*) a. In Ammoniak gelöst und wieder gefällt, enthielt 0,17 pCt. Asche; b. nicht in Ammon. gelöst enthielt, 0,55 pCt. Asche.

Dumas und Cahours fanden, wie man aus ihren Mittheilungen schliessen muss, in dem von ihnen untersuchten Körper keinen Schwefel; doch bildet dieser, wie bei allen Proteinstoffen, auch bei Conglutin einen wesentlichen Bestandtheil.

Eigenschaften des Conglutins.

Im Allgemeinen zeigt es wohl die Eigenschaften des Legumins, unterscheidet sich indessen von diesem

1) durch seine Beschaffenheit im frischen, wie auch im trocknen Zustande,
2) durch eine geringe Löslichkeit in reinem Wasser,
3) durch eine grössere Löslichkeit in nicht zu stark verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure, Essigsäure und Weinsäure, auch in sehr verdünnten Alkalien,
4) durch das quantitative Verhältniss von Glutamin- und Asparaginsäure, welche es beim Kochen mit Schwefelsäure als Zersetzungsprodukte liefert.

Ad. 1. Das Conglutin erscheint im frisch gefällten Zustande dichter und klebriger als Legumin, es bildet, in der Flüssigkeit sich ausscheidend, sich dicht zusammensetzende Flocken; bei langsamer Verdunstung des Wassers an der Luft oder über Schwefelsäure verwandelt es sich in eine gelbliche, glashelle, der Unterlage fest anhaftende Masse, die sich leicht wieder in kalihaltigem Wasser und in Essigsäure löst. Mit Alkohol getrocknet, besitzt es ebenfalls grössere Dichte als Legumin und erscheint fast körnig.

Ad. 2. Es löst sich in geringer Menge in kaltem Wasser; schüttelt man es fein gepulvert anhaltend mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und filtrirt alsdann, so geben Gerbsäure und Galläpfeltinctur eine geringe Trübung, das Millon'sche Reagens einen beim Erwärmen sich röthlich färbenden Niederschlag; die Löslichkeit wird durch Kochen nicht gesteigert; die Substanz wird hierbei unlöslich in Säuren und Alkalien.

Ad. 3. Sehr leicht wird es in Wasser, das geringe Mengen Kali, Natron oder Ammoniak enthält, gelöst, unverändert und so auch wieder durch Säuren, doch nicht ganz vollständig, ausgefällt. Die Lösungen sind bei Lupinenconglutin intensiv gelb oder bräunlichgelb gefärbt, bei Mandelconglutin fast farblos.

Verdünnte Salzsäure, Essigsäure lösen bei nicht zu grosser Verdünnung schon in der Kälte erhebliche Mengen, fällbar durch Alkalien, auf und beim Kochen damit entstehen meist gelblich gefärbte, klare, auch beim Erkalten klarbleibende Auflösungen. —

Ad. 4. Durch kochende etwas verdünnte Schwefelsäure wird es zersetzt und unter den Zersetzungsproducten finden sich neben Tyrosin, Leucin und und einer grossen Menge syrupartiger stickstoffreicher Massen Glutaminsäure und Asparaginsäure, wovon die erstere nach Abscheidung des Tyrosins und eines Theils Leucin von selbst in harten Krystallkrusten oder als Krystallmehl auskrystallisirt, gemischt mit wenig Tyrosin und Leucin, die letztere aber nach dem Kochen der Mutterlauge von der Glutaminsäure mit kohlensaurem Baryt durch Spiritus als Barytsalz, noch sehr unrein gefällt, und auf etwas umständlichem Wege daraus rein dargestellt werden muss. —

Conglutin aus Mandeln und Lupinen verhalten sich ganz gleich; letzteres gab:

4—5 pCt. Glutaminsäure
2 „ Asparaginsäure.

Als andre unterscheidende Merkmale können noch das Verhalten zu kochender Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäurehydrat gemischt mit 1 Vol. Wasser), und das Verhalten beim Erhitzen angeführt werden. Erstere löst es zu einer wenig röthlichbraun gefärbten klaren, nach dem Verdünnen mit Wasser gelblichen und ebenfalls klaren Flüssigkeit; beim Erhitzen schmilzt es sehr bald, viel schneller als Legumin und zersetzt sich dann unter starkem Schäumen. —

Mandel- und Lupinenconglutin stimmen nicht in allen den angeführten Reactionen und Eigenschaften genau überein, indessen sind die vorkommenden Abweichungen schwer genauer zu bezeichnen und auch nicht von grosser Bedeutung.

Zusammensetzung sowohl, wie Eigenschaften nöthigen demnach, die Substanz von dem Legumin auch durch einen besondern Namen zu unterscheiden; da nun eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Pflanzenleim kaum zu verkennen ist, so habe ich den Namen **Conglutin** für den geeignetsten gehalten.

Die Verschiedenheit der Substanz der Mandeln vom Legumin behauptet schon Rochleder, indem er erklärt, dass dies Casein

ein ganz andrer Körper sei (Annalen d. Chemie u. Pharm. 46, 155); Proust, A. Vogel und Boullay bezeichneten es mit Amandin.

Gehalt des Legumins und Conglutins an Phosphorsäure und andern Aschenbestandtheilen.

Die mitgetheilten zahlreichen Analysen, wie auch die von Norton und Völcker angestellten Phosphorsäurebestimmungen lassen keinen Zweifel, dass die aus den wässrigen oder alkalischen Auflösungen der Samen der Leguminosen gefällten Materien beträchtliche Mengen Phosphorsäure enthalten.

1) Von dieser Menge Phosphorsäure ist nur ein kleiner Theil, namentlich in den durch Wiederauflösen in Kaliwasser gereinigten und aus den filtrirten Lösungen wieder gefällten Präparaten an zurückgehaltene anorganische Basen gebunden, ein grösserer Theil erscheint mit dem Casein untrennbar verbunden. Einige Rohprodukte, d. h. direct aus den Lösungen der gepulverten Samen gefällte Substanzen, gaben unter Zusatz von Barytwasser vollständig (in Platinschalen) verbrannt, folgende Mengen an Aschenbestandtheilen:

In 100 Grm. Legumin von

	Felderbsen.	Saubohnen.	Weissen Bohnen.
Eisenoxyd	0,083	0,062	0,063
Kalkerde	0,046	0,083	0,067
Magnesia	0,110	0,146	0,186
Phosphorsäure	1,810	2,060	2,050

DieMenge des Kalis, welche nicht quantitativ bestimmt wurde, ist nach den qualitativen Prüfungen ebenfalls gering.

2) Ich glaubte die Menge der an anorganische Basen gebundenen Säure annähernd auch auf die Weise zu erfahren, dass ich die Präparate in concentrirter Salzsäure kochend löste, (wozu etwa 30 Minuten Zeit erforderlich sind) und in der Lösung nach Zusatz von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction mit Magnesialösung Phosphorsäure ausfällte. Die Menge des entstandenen Niederschlags war meist gering und enthielt die folgenden Quantitäten Phosphorsäure, aus welchen sich durch Abzug von der gesammten Phosphorsäure ergiebt, wie viel von dieser nicht gefällt worden war.

	In 100 Th. Legumin oder Conglutin		
	Phosphorsäure.	Davon gefällt.	Gelöst geblieben.
	1.	2.	
1. Gelbe Felderbsen	2,21	0,48 pCt.	1,73 pCt.
2. Grüne „	3,10	0,77 „	2,23 „
3. Futterwicken	3,16	0,89 „	2,27 „
4. Saubohnen	1,75	0,43 „	1,32 „
5. Pferdebohnen	1,65	0,61 „	1,04 „
6. Weisse Bohnen	3,55	0,49 „	3,06 „
(7. Gelbe „	3,40	2,09 „	1,31 „)
8. Lupinen	1,44	0,18 „	0,96 „
9. Bittre Mandeln	1,20	0,31 „	0,89 „

Wurden die überschüssiges Magnesiasalz enthaltenden Filtrate der Niederschläge mit wenig Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron versetzt, so entstand sofort ein entsprechender Niederschlag, und beweist dies, dass die noch vorhandene Säure in einer Form existirte, in welcher sie durch Magnesialösung nicht gefällt wurde und noch in näherer Verbindung mit den durch Auflösung entstandenen organischen Substanzen sich befand.

Erst nach stundenlangem Erhitzen der salzsauren Lösung wird die Phosphorsäure grösstentheils fällbar durch Magnesialösung, wie der Versuch 7 (mit Legumin von gelben Gartenbohnen) beweist und der nähere Zusammenhang mit dem Eiweisskörper in Folge seiner Zersetzung vollständig aufgehoben.

3) Durch wiederholtes Auflösen des Caseins in Kaliwasser und Fällen wird der Gehalt an Phosphorsäure zwar vermindert, indessen bleiben stets noch erhebliche Mengen davon zurück, so dass es als unerreichbar bezeichnet werden muss, auf diesem Wege ein phosphorsäurefreies Casein darzustellen. Aber auch beim Auflösen in Säuren und Fällen mit Alkali bleibt es verhältnissmässig reich an Phosphorsäure; führt man es in Verbindungen über, z. B. in die Kupferverbindung, und löst die letztere in Kali, so scheidet sich kein phosphorsaures Kupfer ab, die Phosphorsäure wird vielmehr gleichzeitig gelöst, so dass die Lösung völlig klar ist, und durch Neutralisiren mit Säuren grösstentheils wieder mit ausgefällt.

4) Man kann demnach über die Bedeutung der Phosphorsäure in den verschiedenen Formen des Pflanzencaseins kaum zweifelhaft und die Annahme kaum zu vertheidigen im Stande sein, dass sie während des Actes der Fällung einfach als Aschenbestandtheil mit niedergeschlagen werde. Alle die angegebenen Erscheinungen weisen

vielmehr ziemlich bestimmt darauf hin, dass die Phosphorsäure einen wesentlichen Bestandtheil des Pflanzencaseins bilde und die verschiedenen Formen des letztern insgesammt Phosphorsäureverbindungen seien. Die allmälige Abscheidung der Phosphorsäure aus dem Casein würde demnach einer Zersetzung gleich zu achten sein.

Es erklärt sich hieraus auch sehr einfach die stets saure Reaction des Legumins und Conglutins.

5) Norton und Völcker leiteten die im Legumin gefundene Phosphorsäure von einem Gehalt an Phosphor in organischer Verbindung ab, ohne dass jedoch genügende Beweise für diese Annahme beigebracht zu sein scheinen. Da nun die Bestimmungen der Asche durch Verbrennen der Leguminpräparate im Gemisch mit basisch phosphorsaurem Kalk mit wenigen Ausnahmen höhere Zahlen ergaben, als die Bestimmungen der Phosphorsäure allein (s. Seite 175), so darf geschlossen werden, dass diese ihrer ganzen Menge nach zurückblieb und, da bei Gegenwart von Phosphor in organischer Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach nur ein Theil davon als Phosphorsäure im Glührückstande verblieben sein würde, die Präparate keinen Phosphor, diesen vielmehr nur in der Verbindung von Phosphorsäure enthielten.

Ich habe aber auch, um so weit wie möglich hierüber klar zu werden, die Dussard'sche Methode zur Nachweisung geringer Mengen von Phosphor oder phosphoriger Säure*), zur Auffindung von Phosphor in der salzsauren Lösung des Legumins angewendet, aber stets negative Resultate erhalten, so dass ein Schluss auf Gegenwart von Phosphor oder von einem niederen Oxydationsprodukt desselben unzulässig erscheinen muss.

Diese Prüfungen führte ich in der Weise aus, dass in einem dem Zweck entsprechend zusammengestellten Apparat aus reinem Zink Wasserstoff entwickelt, dieser durch ein mit Kalistücken gefülltes Rohr geleitet und an der von einer Platinlöthrohrspitze gebildeten Ausströmungsspitze angezündet wurde. Nach Zusatz der salzsauren Lösung von Erbsen- und Saubohnenlegumin brannte die Flamme fortdauernd wie reiner Wasserstoff. Als ich darauf einige Köpfchen von Streichzündhölzchen in die Flasche brachte, trat sehr bald im Innern der Flamme ein schön grün gefärbter Flammenkegel auf. Hiernach konnte die Leguminlösung weder Phosphor, noch phosphorige Säure etc., sondern nur Phosphorsäure enthalten.

*) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, I., 129.

Norton fand im Erbsenlegumin $2_{,31}$ und $1_{,66}$, Völcker $1_{,38}$ — $1_{,88}$ — $2_{,18}$ — $1_{,52}$ — $1_{,78}$ pCt. Phosphor, welche Mengen theilweise so grossen Quantitäten Phosphorsäure entsprechen, dass sie die höchsten, von mir gefundenen Zahlen noch weit übertreffen; ich bin demnach geneigt zu glauben, dass den Bestimmungen irgend ein Mangel anhaftet, welcher bewirkte, dass sie zu hohe Resultate ergaben.

F. Einfluss der Mineralsalze der Samen auf die Löslichkeit des Legumins.

Die Löslichkeit des Legumins und Conglutins in reinem Wasser ist, wie schon v. Liebig ausgesprochen hatte und wie ich bestätigt fand, so gering, dass es unmöglich ist, damit den Gehalt der wässrigen Auszüge der Leguminosensamen an dieser Substanz zu erklären.

Es enthalten aber die Samen der Leguminosen meist basisch phosphorsaure Salze und basisch phosphorsaures Kali ($3\,KO, P_2O_5$) ausserdem häufig noch eine grössere oder geringere Menge Kali, welche mit organischen Bestandtheilen der Samen verbunden sein muss; das Verhalten des Legumins zum basisch phosphorsauren und freien Kali führt nun von selbst zu dem Schluss, dass seine Löslichkeit in den Samen, wenn diese mit Wasser behandelt werden, allein der Gegenwart dieser Substanzen zuzuschreiben ist, wie schon von J. v. Liebig und Rochleder dargethan wurde.

Um einiges neue Material zur Entscheidung hierüber zu gewinnen, schien es mir geeignet, die wässrigen Lösungen, aus welchen das Legumin gefällt worden war, auf ihren Gehalt an den verschiedenen Aschenbestandtheilen zu untersuchen und deren Menge in einem bestimmten Gewicht der Samen quantitativ zu bestimmen.

Zu diesen Bestimmungen wurden selbstverständlich nur die Fällungsflüssigkeiten genommen, welche bei Behandlung der Samen mit reinem Wasser erhalten worden waren. Sie wurden so sorgfältig als möglich gesammelt, mit dem Waschwasser gemischt und nun ein solcher Theil davon, dass dieser genau 100 Grm lufttrockner Samen entsprach, eingedampft und der Rückstand in der Platinschale eingeäschert. — Die Aschen enthielten keine Kohlensäure und kein Natron, oder nur Spuren des letztern.

In der Fällungsflüssigkeit von 100 Grm. lufttrockner Samen bei der Extraction mit reinem Wasser wurde gefunden, in Grm.:

	1. Gelbe Felderbsen. a.	b.	2. Linsen.	3. Weisse Bohnen.	4. Futterwicken.	5. Süsse Mandeln.	6. Blaue Lupinen.
Kalkerde	0,035	0,028	0,033	0,046	0,035	0,123	0,063
Magnesia	0,073	0,094	0,068	0,161	0,111	0,114	0,141
Kali	0,703	0,753	0,501	1,601	0,983	0,765	0,595
Phosphorsäure	0,374	0,390	0,299	0,742	0,547	0,424	0,414
Schwefelsäure	0,096	0,104	0,115	0,056	0,083	0,084	0,087
Chlor	0,033	0,038	0,099	Spur	0,149	Spur	Spur
Kalium	0,036	0,042	0,110	—			
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur	0,008	0,003	Spur	Spur
	1,350	1,449	1,225	2,614	1,911	1,510	1,300

Auf Salze berechnet ergeben diese Zahlen:

	1. Gelbe Erbsen. a.	b.	2. Linsen.	3. Weisse Bohnen.	4. Futterwicken.	5. Süsse Mandeln.	6. Blaue Lupinen.
Schwefelsaures Kali	0,208	0,226	0,248	0,121	0,181	0,183	0,190
bas. phosphors. Kali	0,774	0,762	0,457	1,518	1,149	0,470	0,658
bas. „ Kalk	0,064	0,051	0,061	0,100	0,065	0,227	0,116
bas. „ Magnesia	0,160	0,206	0,149	0,351	0,242	0,249	0,308
Phosphors. Eisenoxyd	—	—	—	0,008	0,003	—	—
Chlorkalium	0,070	0,080	0,210	—	0,249	—	—
Kali	0,075	0,142	—	0,525	0,120	0,391	0,027
	1,351	1,467	1,225	2,624	1,911	1,520	1,299

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die wässrigen Lösungen der Samen meist nicht nur beträchtliche Mengen basisch phosphorsaures Kali, sondern auch grössere oder geringere Quantitäten an organische Körper gebundenes Kali enthielten; zu dieser Menge Kali kommt noch ein Theil von dem hinzu, das als schwefelsaures Kali berechnet ist, da die Schwefelsäure der Asche zum grössern Theil von schwefelhaltigen organischen Körpern der Lösung abstammt.

Der Gehalt der Lösung an den genannten Bestandtheilen reicht vollständig aus, um mehr oder weniger grosse Mengen Legumin zu lösen und steht die Löslichkeit des Legumins im Verhältniss zu der Menge des vorhandenen basisch phosphorsauren Kalis und von Kali, sie nimmt mit diesen zu oder ab. Daher gab die Lösung von Linsen nur $5_{,2}$ pCt., von blauen Lupinen $3_{,1}$ pCt.,

von Felderbsen dagegen $8_{,3}$ pCt., Wicken $10_{,2}$ pCt., Bohnen $11_{,2}$ pCt. und süsse Mandeln $15_{,5}$ pCt. Casein.

Welche geringe Menge von Kali genügt, um das Legumin zu lösen, habe ich früher schon angegeben; eben so leicht wie dies lässt sich nachweisen, dass die basisch phosphorsauren Alkalien dasselbe lösen; die Flüssigkeiten, welche hierbei entstehen, sind indessen trübe, nie klar, aber Essigsäure giebt darin einen beträchtlichen käsig-flockigen Niederschlag.

Abnahme der Löslichkeit des Legumins bei vermindertem Phosphorsäuregehalt der Samen.

Die nachfolgenden Untersuchungen des Hr. Dr. Kreusler scheinen nicht nur mit dem bisher Gesagten in Widerspruch zu stehen, sondern constatiren auch die Thatsache, dass einzelne Aschenbestandtheile der Samen unter Umständen sich erheblich vermindern können, und hiermit Aenderungen in den Eigenschaften und dem Verhalten der Proteinkörper der Samen verbunden sind.

Dr. Kreusler knüpfte seine Untersuchungen an die bekannte Erfahrung an, dass Erbsen beim Kochen mit Wasser bisweilen hart und hornig bleiben, sich nicht in eine breiige Masse verwandeln lassen und untersuchte, da dies mit einem verschiedenen Gehalt an einzelnen Aschenbestandtheilen in Zusammenhang stehen konnte, die Aschen von hart- und weichkochenden Erbsen.

Das Material zu den Untersuchungen stammte

1) hartkochende Erbsen } aus der Gegend von Witten-
2) weichkochende „ } berg in Sachsen
3) weichkochende „ aus der Provinz Posen

und erwiesen sich die hartkochenden Erbsen beim Kochen mit destillirtem Wasser als ihrer Bezeichnung völlig entsprechend, da sie in derselben Zeit, in welcher die Erbsen 2 vollkommen weich und leicht zerreiblich wurden, eine hornige, zähe Beschaffenheit bewahrten. Die Erbsenprobe 3 war als hartkochend zugesandt worden, erwies sich aber bei Anwendung von destillirtem Wasser nicht als solche und stand in ihrem Verhalten etwa zwischen den Proben 1 und 2.

Von 1 und 2 wurden bei Behandlung mit reinem Wasser an Legumin gelöst, von 100 Grm. lufttrockner Samen:

	1. hart	2. weich
Legumin	1,73 pCt.	4,24 pCt.

Sie enthielten:

Stickstoff	3,47 „	3,22 „
Asche	2,45 „	2,76 „

Die Aschen hatten folgende Zusammensetzung:

	1. Hart	2. Weich	3. —
Phosphorsäure	26,18	33,77	34,43
Kali	44,46	44,12	41,42
Chlorkalium	6,23	4,72	6,21
Natron	1,11	1,19	0,77
Kalkerde	5,65	5,84	4,43
Magnesia	7,58	3,73	7,75
Eisenoxyd	0,64	2,02	0,38
Schwefelsäure	6,79	3,72	4,55
Kieselsäure	1,36	0,89	0,06
	100,00	100,00	100,00

Werden nun diese Aschen auf Salze berechnet, so ergiebt sich:

Basisch phosphorsaures Kali	37,43		59,74		54,14	
Bas. phosphors. Kalk	10,41	26,96	10,77	18,91	8,17	25,09
„ „ Magnesia	16,55		8,14		16,92	
Schwefelsaures Kali	14,80		8,10		9,91	
Chlorkalium	6,23		4,72		6,21	
Phosphorsäure	—		4,43		3,44	
Kali	11,47		—		—	

Der sehr geringe Gehalt an Phosphorsäure und phosphorsaurem Kali in der Erbsensorte 1, hartkochend, steht nun wohl im Zusammenhange mit der geringen Löslichkeit des Legumins sowohl, wie mit der Erscheinung des Hartkochens, indem angenommen werden kann, dass bei der Einwirkung des Wassers auf die Samen die phosphorsauren Erdsalze (Magnesia- oder Kalksalz) und die Kali-Verbindung des Legumins sich theilweise umsetzen, wobei ein Theil des Legumins in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde oder Magnesia abgeschieden, Kali dagegen durch Phosphorsäure gebunden wird. Die Verbindungen des Legumins mit Kalkerde oder Magnesia sind, wie schon Einhof und Braconnot gefunden haben, nicht nur unlöslich in Wasser, sondern bilden auch, wenn sie erhitzt werden, eine hornartige harte Masse.

Bei den Samen 2 und 3 konnte eine solche Reaction, da die Phosphorsäure im Ueberschuss, d. h. in grösserer Menge zugegen war, als die Bildung basischer Salze erfordert, nicht eintreten.

Es würde hieraus nun geschlossen werden müssen, dass die Löslichkeit des Legumins durch die Gegenwart grösserer Mengen von Salzen der alkalischen Erden, Kalk und Magnesia, vermindert wird, wenn gleichzeitig der Gehalt an phosphorsaurem Kali vermindert ist.

Diese Schlussfolgerungen bedürfen noch weiteren Beweises; es gelang trotz vielfacher Bemühungen nicht, anderes zur Untersuchung geeignetes Material zu beschaffen, um noch mehr Belegzahlen zu ermitteln. Die Schlussfolgerungen haben indessen a priori nichts gegen sich.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Wirkung des Wassers, das reich an schwefelsaurer Kalkerde oder Magnesia ist, auf manche Erbsensorten erklären; dieselbe kann durch Zusatz von wenig kohlensaurem Natron sowohl, wie auch von etwas Salzsäure grösstentheils aufgehoben werden.

Abnahme der Löslichkeit des Legumins mit dem Alter der Samen.

Die Beobachtung, dass die Löslichkeit des Legumins bei längerer Aufbewahrung der Samen beträchtlich abnimmt, habe ich nur im Allgemeinen zu constatiren Gelegenheit gehabt, specielle Versuche hierüber nicht ausgeführt; sie wird aber durch die längst bekannte Erfahrung, dass längere Zeit gelagerte Hülsenfrüchte zum Kochen und zur Verwendung als menschliches Nahrungsmittel sehr wenig geeignet sind, hinlänglich bestätigt. Es muss demnach das Legumin, zum Theil in Folge von Umsetzungen im Samen selbst, allmälig in einen weniger löslichen Zustand übergehen.

Abhandlungen und Notizen über Legumin:

Einhof, Neues allgemeines Journal der Chemie und Physik von A. Gehlen, VI., 126 und 548.
Braconnot, Ann. d. Chimie et de Physik 34, 68; 43, 347.
Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmacie 39, 128.
Will u. Varrentrapp, Annal. d. Chemie u. Pharmacie 38, 291.
Scherer, Annal. d. Chemie u. Pharmacie 40, 40.
Jones, „ „ „ „ „ 40, 67.
Dumas u. Cahours, Journal f. praktische Chemie (1) 28, 432.

Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmacie 46, 155.
Rüling, „ „ „ „ „ 58, 303.
Norton, Jahresbericht f. Chemie 1847 u. 48, p. 843.
Löwenberg, Jahresbericht f. Chemie 1849, p. 495.
Norton u. Völcker, Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt 1859, p. 176.
Noad, Jahresbericht f. Chemie, 1847 u. 48, p. 842.
Theile, über Legumin, Chemisches Centralblatt, 1866, p. 691.

Dritte Abtheilung.

Zersetzungsprodukte der Kleberproteinstoffe, des Legumins und Conglutins.

Im Folgenden sind nur die Zersetzungsprodukte in möglichster Kürze besprochen, welche diese Eiweisskörper beim Kochen mit Schwefelsäure und bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis geben. Die beiden beim Kochen mit Schwefelsäure entstehenden Aminsäuren, die Glutamin- und Asparaginsäure, bieten in mancher Beziehung grösseres Interesse, da sie, wie die Versuche zeigen und bei den einzelnen Proteinkörpern schon angegeben worden ist, aus diesen bei derselben Behandlungsweise in verschiedenen Mengen entstehen und insofern zur Charakteristik der Proteinkörper, zur Begründung des Nachweises ihrer Eigenthümlichkeit beachteswerthe Anhaltspunkte gewähren.

Die Asparaginsäure ist eine ihrer chemischen Natur nach längst bekannte Verbindung, und sind ihre Beziehungen zum Asparagin und zur Aepfelsäure bekannt; eben so ist die früher unbekannte Glutaminsäure in ihrer chemischen Structur leicht verständlich und steht sie in naher Beziehung zu Säuren, welche sich von der Citronen- und Weinsäure ableiten. Die Aminsäuren weisen daher, als Zersetzungsprodukte der Proteinstoffe, auf einen Zusammenhang mit Stoffen hin, welche in den Pflanzen sehr häufig, vielleicht allgemein, wenn auch oft nur in sehr kleinen Mengen vorkommen, ein Zusammenhang, der wohl vermuthet wurde, zu dessen Begründung es aber an genügenden Anhaltspunkten mangelte.

I. Zersetzung durch kochende Schwefelsäure*).

Bei dieser Zersetzung entstehen ausser den längst bekannten Körpern: Tyrosin und Leucin, aus den Proteinstoffen der Samen Glutamin- und Asparaginsäure nebst einer bedeutenden Menge stickstoffreicher Körper, welche der Krystallisation nicht fähig, auch nicht im festen Zustande darzustellen sind, aber noch geringe Mengen krystallisirbarer, dem Leucin ähnlicher Substanzen enthalten.

Die Zersetzung geschieht in bekannter Weise durch Kochen mit Schwefelsäure, welche bis zu gewissem Grade mit Wasser verdünnt ist.

1 Theil des trocknen Proteinkörpers wird fein gepulvert in das noch heisse Gemisch von 3 Th. concentr. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser, oder $2^1/_2$ Th. Säure und 5 Th. Wasser eingetragen und im Wasserbade erhitzt, bis die Substanz vollständig gelöst und die Lösung beim Kochen nicht mehr schäumend ist, diese alsdann 7—8 Stunden, indem das Kochgefäss mit dem Rückflusskühler verbunden wird, gekocht.

Aus der Zersetzungsflüssigkeit wird die Schwefelsäure durch Kalkhydrat, bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt, abgeschieden, die Lösung vom Gyps filtrirt und nachdem sie durch Verdampfung hinlänglich concentrirt ist, die beträchtliche Menge gelöster Kalkerde durch Oxalsäure gefällt, darauf mit kohlensaurem Blei gekocht, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, hiernach wieder eingedampft, bis zur beginnenden Krystallisation des Tyrosins.

a. Tyrosin und Leucin.

Tyrosin. Diese Substanz scheidet sich gewöhnlich in dichten kleinen strahlig-krystallinischen Knollen ab; schon nach Verlauf eines Tages ist die Abscheidung meist beendet und die Substanz hinreichend rein, um sie nach 1- bis 2maligem Auflösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben mit reiner Thierkohle und Fällen mit essigsaurem Natron völlig rein als schneeweisse, seidenglänzende sternförmig gruppirte Nadeln zu erhalten.

Bei den sehr charakteristischen Merkmalen der Substanz, die über deren Natur keinen Zweifel obwalten lassen, wurde nicht für

*) Bezüglich der Details der Untersuchungen über die Produkte dieser Zersetzung verweise ich auf meine Mittheilungen im Journal f. praktische Chemie, Bd. 99, 6—7 und 454—462; 103, 233—242; 107, 218—240; Dasselbe Journal, 2. Reihe, Bd. 3, 314—317; Bd. 5, 354.

erforderlich gehalten, specielle Untersuchungen über die Identität mit dem aus thierischen Stoffen entstehenden Tyrosin anzustellen. Die Menge desselben beträgt bei den einzelnen Proteinstoffen der Samen 2—3 pCt.; dabei muss bemerkt werden, dass die erste Krystallisation nicht die ganze Menge desselben ergiebt, sondern kleine Theile davon noch mit dem Leucin und der Glutaminsäure auskrystallisiren, von welchen es leicht zu trennen ist. —

Leucin. Nach weiterer Concentration der vom Tyrosin abfiltrirten Lösung und Abkühlung krystallisirt daraus eine verhältnissmässig bedeutende Menge Leucin ($C_6H_{13}NO_2$) in knolligen oder körnigen, bisweilen durchscheinend körnigen Massen; dasselbe ist abfiltrirt und mit sehr kaltem Wasser etwas gewaschen, noch sehr unrein und enthält Tyrosin, etwas Glutamin- oder Asparaginsäure und nicht krystallisirende Substanzen, von welchen es schwierig vollständig zu reinigen ist.

Möglichst gereinigt erscheint es in weissen perlglänzenden Blättchen, die die Reactionen des Leucins zeigen und nach den Analysen von mir und Dr. Kreusler die Zusammensetzung haben:

			Ber. nach der Formel ($C_6H_{13}NO_2$)	
C	54,07	53,62	C	54,96
H	10,13	9,63	H	9,92
N	10,24	10,43	N	10,69
O	25,56	26,32	O	24,43

Seine wässrige Lösung wird durch Quecksilbernitrate nur gefällt, wenn es noch unrein ist. Mit Kupferoxydhydrat oder essigsaurem Kupfer (Reaction von Kohler) gekocht entstehen schwer lösliche Kupferverbindungen, welche jedoch verschiedene Mengen Kupferoxyd enthalten*).

Die Menge des bei dieser Zersetzung aus einem Proteinkörper entstehenden Leucins ist quantitativ nicht zu bestimmen; die abgeschiedene rohe Substanz kann bei einer solchen Bestimmung keinen Anhalt gewähren, da sie noch sehr unrein ist und beim Reinigen das Leucin nicht vollständig gewonnen werden kann; ein andrer Theil davon bleibt in den sirupartigen Rohmutterlaugen unabscheidbar zurück.

Nach den ausgeführten Wägungen, welche jedoch aus den an-

*) Ritthausen und Kreusler, Journ. f. pract. Chemie (2. Reihe) Bd. 3, p. 307—311.

geführten Gründen wenig Werth haben, geben die verschiedenen Proteinkörper auch verschiedene Mengen Leucin und wurden hierbei Quantitäten erhalten, die 5 bis 12 pCt. vom Gewicht der angewandten Masse betragen.

b. Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$.

Diese Säure fand ich zuerst unter den Zersetzungsprodukten des Glutens oder Klebers und nannte sie deshalb, nachdem sie als Aminsäure erkannt war — Glutaminsäure. Die ersten Mittheilungen hierüber finden sich im Journ. f. pract. Chemie, Bd. 99 (Jahrgang 1866). Später wurde sie von mir auch unter den Zersetzungsprodukten des Conglutins der Lupinen und Mandeln, des Maisfibrins, dann auch, wenn auch in geringer Menge unter denen des Legumins aufgefunden.

Kleber oder die einzelnen Kleberproteinstoffe, Maisfibrin und Conglutin liefern sie in reichlicher Menge und ist sie daher namentlich aus den erstern mit Vortheil darzustellen.

Sie krystallirt aus der Zersetzungsflüssigkeit nach Abscheidung des Tyrosins und Leucins von selbst aus, wenn diese noch ein wenig concentrirt und dann einige Tage kalt gestellt wird und zwar als feines Krystallmehl oder auch in festen am Boden des Gefässes festsitzenden Krusten; durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei sie am besten nur durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser zu lösen ist, kann sie leicht rein erhalten werden. Von etwa noch beigemengtem Tyrosin wird sie durch Ueberführung ins Baryt- oder Kalksalz (mittelst Kochen mit den kohlensauren Salzen von Baryt und Kalk) und Auskrystallisiren des Tyrosins aus der concentrirten Lösung getrennt.

Jedoch nur bei Anwendung von Kleberproteinstoffen, Maisfibrin und Conglutin lässt sich die Säure in dieser Weise gewinnen, aus Legumin entsteht sie nur in geringer Menge, sie krystallisirt nicht in der Zersetzungsflüssigkeit davon, und muss daher mit der Asparaginsäure zusammen, in Baryt- oder Bleisalz verwandelt, gefällt und von dieser Säure durch Behandlung mit Weingeist und fractionirte Krystallisation getrennt werden.

Sie krystallisirt, wenn sie in sehr kleinen Individuen sich ausscheidet, in oft sehr regelmässigen Rhomben — Octaedern, nach Messungen von G. Werther, oder wie sie aus Legumin erhalten wurde, in rhombischen Tetraëdern, nach Bestimmungen des

Hr. Prof. G. vom Rath in Bonn. Beim Umkrystallisiren wird sie meist in grossen, sehr unregelmässigen und verzerrten rhombischen Krystallen, die völlig farblos, klar und diamantglänzend sind, erhalten, wogegen die tetraëdrische Säure aus Legumin immer wieder in der ursprünglich angenommenen Form krystallisirt.

Zusammensetzung. Diese ergab sich für Säure aus:

	1. Kleberproteinstoffen.	2. Conglutin.	3. Legumin.	Ber. nach d. Formel ($C_5 H_9 N O_4$)
C . .	41,1	40,62	40,35	40,81
H . .	6,3	6,21	6,69	6,12
N . .	9,4	9,66	9,67	9,52
O . .	43,2	43,51	43,29	43,45

Eigenschaften. Sie löst sich in 100 Th. Wasser von 16° C., in 302 Th. Weingeist von 32 pCt. Tr. (0,96 sp. G.) und in 1500 Th. Spiritus von 80 pCt. Tr. (0,86 sp. G.) bei 15° C. In sehr unreinem Zustande ist sie weit löslicher in diesen Flüssigkeiten. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich.

Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer, im Nachgeschmack erinnert sie etwas an Fleischbrühe oder eine Auflösung von Fleischextract. Die Säure verliert bei 100° kein Wasser, schmilzt nicht ganz unzersetzt zwischen 135—140° C. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung gelber, alkalisch reagirender Oeltröpfchen mit Hinterlassung voluminöser, stickstoffhaltiger Kohle und Entwicklung eines eigenthümlichen, verbrennendem Horn ähnlichen Geruchs.

In verdünnter Salpetersäure gelöst, entwickelt sie beim Einleiten von salpetriger Säure reichliche Mengen Stickgas und entsteht hierbei eine der Aepfelsäure homologe Säure, die Glutansäure ($C_5 H_8 O_5$).

Die Lösung der Säure in Salpetersäure dreht die Polarisationsebene, und besitzt, nach der Bestimmung von Dr. Rellstab ein specifisches Drehungsvermögen nach Rechts von $+ 34,7°$.

Salze. Von den Salzen ist besonders das Kupfersalz welches beim Kochen der Säurelösung mit überschüssigem Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupfer entsteht, charakteristisch. Es krystallisirt aus der tiefblauen Lösung sehr langsam in schönen lasurblauen, glänzenden Prismen mit pyramidalen Endflächen und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C_5 H_7 Cu N O_4$, $2^1/_2 H_2 O$; aus sehr concentrirter Lösung scheidet es sich beim Um-

rühren mit dem Glasstabe noch in der Hitze in sehr kleinen Prismen, die in Masse ein mattes hellblaues Ansehen haben, nicht mehr löslich sind in kochendem Wasser und nur 2 Mol. Krystallwasser enthalten, ab. Aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt, enthält es 3 Mol. H_2O. Nur das erste Salz ist löslich in kochendem Wasser.

Die übrigen noch dargestellten, jedoch nur auf ihre Zusammensetzung im wasserfreien Zustande untersuchten Salze, das Silber- und Baryumsalz zeigten die den Formeln entsprechende Zusammensetzung:

Silbersalz $C_5H_8AgNO_4$
Baryumsalz $C_5H_8BaNO_4$.

Zersetzung der Glutaminsäure durch salpetrige Säure, — Bildung von Glutansäure.

Bei der bekannten Reaction der salpetrigen Säure auf Aminsäuren entsteht aus der Glutaminsäure: Glutansäure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_5$.

Dieselbe wird als Kalksalz aus der Zersetzungsflüssigkeit, nachdem diese mit kohlensaurem Kalk gesättigt und concentrirt ist, mit Alkohol gefällt, zur Reinigung wiederholt in Wasser gelöst und von Neuem mit Alkohol gefällt, dann aus diesem Salz durch Zusatz äquivalenter Mengen Oxalsäure die freie Säure dargestellt.

Diese bildet, im Wasserbade möglichst concentrirt, eine sirupöse, erst nach langem Stehen über Schwefelsäure strahlig-krystallinisch erstarrende Masse; sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht flüchtig beim Kochen der wässrigen Lösung (nach Ermittelungen von W. Dittmar).

Ihre wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links; das specifische Drehungsvermögen berechnet sich nach Bestimmungen mittelst eines Soleil'schen Saccharometers zu $-9{,}15^0$.

Die Salze zeigen theilweise einige Aehnlichkeit mit den Salzen der Aepfelsäure; das Kalksalz, in seiner Zusammensetzung bei 100^0 getrocknet, der Formel $C_5H_6Ca_2O_5$, $^1/_2H_2O$ entsprechend, wird bei andauerndem Erhitzen mit Wasser krystallinisch; das Bleisalz, welches beim Erhitzen der wässrigen Lösung sich allmälig krystallinisch abscheidet und beim Erwärmen der festen Substanz mit wenig Wasser ähnlich dem äpfelsauren Blei erweicht, hat

als krystallinische, aus der heissen Lösung abgeschiedene Substanz untersucht, die Zusammensetzung: $C_5 H_6 Pb_2 O_5$, $^1/_2 H_2 O$.

Die Säure ist isomer mit der Itamalsäure von Swarts und der Citramalsäure von Carius, aber mit keiner von beiden identisch.

Reduction der Glutansäure durch Jodwasserstoff. Bei dieser Reduction entsteht, nach W. Dittmar*) die der Brenzweinsäure isomere Desoxyglutansäure $C_5 H_8 O_4$, welche, wie Hr. Prof. G. vom Rath bestimmte, in monoklinoedrischen, flachen prismatischen Krystallen auftritt, die klar, durchsichtig und glänzend sind; sie krystallisirt leicht und in grossen Krystallen.

Sie löst sich wie die Brenzweinsäure leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen bei 97 ° C., während die Brenzweinsäure bei 111—112 ° C. schmilzt.

Die Salze wurden mit der obigen Zusummensetzung übereinstimmend gefunden.

c. Asparaginsäure = $C_4 H_7 N O_4$.

Die von Dessaignes entdeckte, in der Chemie als Umsetzungsprodukt des Asparagins schon längere Zeit bekannte Asparaginsäure fand ich zuerst unter den Zersetzungsprodukten des Legumins, aus welchem, in Vergleich zu andern Proteinkörpern, sie in verhältnissmässig grosser Menge entsteht und am besten daraus dargestellt wird. Nachdem wurde nachgewiesen, dass sie von allen Proteinstoffen, pflanzlichen sowohl, wie animalischen, von letztern jedoch in sehr kleiner Menge gebildet wird (Ritthausen und Kreusler). Hlasiwetz und Habermann*) erhielten sie bei Zersetzung verschiedener Thier- und Pflanzenproteinstoffe: Eier-Albumin, Pflanzen-Albumin, Casein, Legumin durch Brom, Dr. Pott in geringer Menge bei der Oxydation des Conglutins durch übermangansaures Kali.

Demnach entsteht sie bei sehr verschiedener Art der Zersetzung aus den Proteinkörpern, aber bei demselben Verfahren je nach der Natur des Proteinkörpers in sehr verschiedener Menge.

Sie krystallisirt nicht, wie die Glutaminsäure, in der durch

*) Kolbe, Journ. f. pract. Chemie, Bd. 5, S. 338.

**) Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 159, 304—333 (1871).

Kochen mit Schwefelsäure entstandenen Zersetzungsflüssigkeit, auch wenn sie in etwas grösserer Menge darin enthalten ist. Diese wird daher, nachdem die Glutaminsäure auskrystallisirt ist, oder wie bei Legumin, nach Abscheidung des Leucins, mit kohlensaurem Baryt oder Blei kochend gesättigt, darnach mit Spiritus versetzt, wobei die Salze der Aminsäuren gefällt werden; die Fällung wird durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Spiritus von andern Körpern möglichst gereinigt und dann, in Wasser gelöst, in geeigneter Weise unter Abscheidung der betreffenden Metalle zersetzt. Ist die Lösung, welche die freien Säuren enthält, so weit concentrirt, dass sie in der Kälte erstarrt und eine feste knollige Masse bildet, dann wird diese mit 60procentigem Weingeist ausgekocht, bis ein weisser schwer löslicher Rückstand bleibt; dieser in heissem Wasser gelöst scheidet bei geeigneter Concentration nach langsamen Erkalten allmälig in rhombischen Prismen krystallisirte Asparaginsäure ab.

Aus den weingeistigen Mutterlaugen ist auf ähnliche Art eine zweite Portion der Säure zu erhalten; während aus den Rückständen der hiervon verbleibenden Mutterlaugen die darin enthaltenen Säuren Glutamin- und Asparaginsäure theils durch fractionirte Krystallisation, auf etwas langwierigem Wege, theils durch Verwandlung in Kupfersalze von einander getrennt werden müssen. Aus dem asparaginsauren Kupfer, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und sich daher aus dem Gemenge der Salze beider Säuren zuerst abscheidet, wird die Asparaginsäure durch Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Auf letztere Weise dargestellt, krystallisirt sie in klaren farblosen, der Krystallform nach nicht bestimmbaren Blättchen.

Zahlreiche Analysen von prismatischer und in Blättchen krystallisirter Säure ergaben die der Substanz entsprechende Zusammensetzung:

	Im Mittel gefunden:	Berechnet n. d. Formel: $C_4H_7NO_4$
C . .	36,05	36,09
H . .	5,71	5,26
N . .	10,98	10,53
O . .	47,26	48,12

Das in kochendem Wasser lösliche, in kaltem Wasser aber fast unlösliche Kupfersalz krystallisirt

in blauen, glänzenden, zu Bündeln oder Büscheln vereinigten Nadeln, welche von der Flüssigkeit getrennt, und an der Luft getrocknet zu einer dichten filzartigen Masse zusammenschrumpfen und die Zusammensetzung haben $C_4 H_7 Cu N O_4$, $4\,^1/_2 H_2 O$.

Bei Baryum- und Silbersalz wurden ebenfalls die den Formeln

Baryumsalz $C_4H_5BaNO_4 + C_4H_7NO_4$
Silbersalz $C_4H_5AgNO_4$

entsprechenden Mengen von Baryum und Silber gefunden.

Die Lösung dieser Asparaginsäure in Salpetersäure dreht die Polarisationsebene nach Rechts und zwar wurde das spec. Drehungsvermögen von Landolt zu $+25{,}16^0$ gefunden.

Da nun nach Pasteur*) nur die aus dem Asparagin durch Kochen mit Salzsäure entstandene Säure optisch activ ist, nicht aber die, welche beim Erhitzen von äpfelsaurem, fumarsaurem und maleinsaurem Ammoniak etc. entsteht, so muss in den Proteinkörpern eine dem Asparagin nahestehende Gruppe von Elementen oder Asparagin selbst enthalten sein.

Da nun das Asparagin vielfach schon beim Keimen der Samen, namentlich der Leguminosen beobachtet, (in neuerer Zeit von A. Beyer, beim Keimen der Lupinensamen — die landw. Versuchsstationen Bd. 9, p. 172 — 178; von Dr. Pfeffer, bei verschiedenen Samen: Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg, December 1871, p. 71 — 76) — und als Bestandtheil der Säfte zahlreicher Pflanzen, namentlich junger Pflanzen und Knollen, nachgewiesen wurde**) so ist es kaum mehr zweifelhaft, dass es bei der Bildung der Proteinkörper in den Pflanzen, und bei deren Zersetzung während des Keimens der Samen eine Rolle spielt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Asparaginsäure. Die aus Proteinkörpern dargestellte Asparaginsäure wird

*) Annalen d. Chemie u. Pharm. 82, 324; Liebig und Kopp, Jahresbericht für Chemie etc. 1851, 388.

**) S. Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 5, 359 und Supplementband, p. 898.

in verdünnter Salpetersäure gelöst durch salpetrige Säure unter Entwicklung von Stickgas zersetzt und Aepfelsäure gebildet, welche ebenfalls activ ist, die Polarisationsebene nach links ablenkt und ein spec. Drehungsvermögen von — $4{,}_{74}{}^{0}$ besitzt, während Pasteur für active Aepfelsäure — $5{,}_{0}{}^{0}$ gefunden hatte.

Diese Aepfelsäure ist identisch mit der gewöhnlichen activen Aepfelsäure; sie krystallisirt in freiem Zustande schwierig und bildet Salze, die mit denen letzterer Säure ebenfalls vollkommen übereinstimmen.

Kreusler hat zuerst nun dargethan*), dass auch die Proteinstoffe des Thierkörpers: Milch-Casein; Eier-Eiweiss; Vitellin und Horn bei derselben Zersetzung Asparaginsäure geben, jedoch in weit geringerer Menge, als die meisten Pflanzen-Proteinstoffe. Er fand die Zusammensetzung dieser Säure:

	aus Eiweiss u. Casein	aus Horn
C . .	$36{,}_{08}$	$36{,}_{06}$
H . .	$5{,}_{72}$	$5{,}_{51}$
N . .	$10{,}_{91}$	$10{,}_{96}$
O . .	$47{,}_{29}$	$47{,}_{47}$

und stimmt diese genügend mit der Formel $C_4 H_7 N O_4$ überein.

Hlasiwetz und Habermann (a. a. O.) erhielten sie ebenfalls aus Eier-Albumin und Milch-Casein bei der Zersetzung dieser mit Brom und zwar in ziemlich bedeutenden Mengen, gleichzeitig mit einer, wie es scheint, isomeren, nicht krystallisirenden als Malaminsäure angenommenen Säure.

Glutaminsäure konnte Hr. Dr. Kreusler unter den Zersetzungsprodukten der thierischen Proteinstoffe nicht auffinden.

Menge der Glutamin- und Asparaginsäure von verschiedenen Proteinstoffen. Obwohl sich die Menge dieser Säuren kaum sehr genau quantitativ bestimmen lässt, so geben doch die nachfolgenden Resultate ausgeführter Wägungen der auskrystallisirten Glutamin- und Aspararaginsäure, welche letztere auch, wenn sie in geringer Menge nur vorhanden war, als Kupfersalz abgeschieden und gewogen und aus diesem berechnet wurde, einen gewissen Anhalt bei Beurtheilung der Proteinkörper.

*) Journ. f. pract. Chemie Bd. 107, 240—245.

Die Bestimmungen sind theils von mir, theils von Dr. Kreusler ausgeführt worden.

Es gaben 100 Gew. Th:

	Glutamin-	Asparaginsäure
1) Mucedin	25 pCt.	nicht bestimmt.
2) Maisfibrin	10 „	1,4 pCt.
3) Gemisch der in Weingeist löslichen Kleberproteinstoffe	8,8 „	1,1 „
4) Gluten-Casein .	5,3 „	0,33 „
5) Conglutin	3—5 „	2,00 „
6) Legumin	1,5 „	3,50 „

Hlasiwetz und Habermann erhielten bei der Zersetzung mittelst Brom von 100 Th.:

	Asparagin- und Malaminsäure.	Leucin.
1) Legumin	14,5	17,9
2) Milchcasein	9,3	19,1
3) Pflanzen-Albumin	23,8	17,3
4) Eier-Albumin	23,1	22,6

Glutaminsäure wurde bei der angewandten Zersetzungsmethode nicht erhalten, dagegen neben den genannten Körpern noch Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure und Bromanil, alle diese Produkte aber in verschiedenen Mengen von den angewandten Proteinstoffen.

d. Anderweite Zersetzungsprodukte.

Bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure entsteht neben den schon genannten Substanzen meist eine sehr beträchtliche Menge, bis zu 50 pCt. vom Gewicht der Proteinkörper, brauner schmieriger Masse, welche ebenfalls reich an Stickstoff ist. Alle meine bisher ausgeführten Versuche, dies Gemisch zu zerlegen und bestimmte, chemisch definirbare Körper daraus darzustellen, führten zu nur wenig befriedigenden Resultaten.

Zunächst lässt sich die Masse durch kochenden Spiritus von 95 pCt. in einen leicht und einen sehr schwer löslichen Theil zerlegen.

Aus dem gelösten Theil scheiden sich noch geringe Mengen fester und krystallinischer Körper ab, welche etwas mühsam ziemlich rein darzustellen sind und theils dem Leucin verwandte Körper zu sein scheinen, theils als das schon vielfach beobachtete, in voluminösen Nadeln krystallisirende Leucinimid ($C_6H_{11}NO$)

erkannt wurden. Dasselbe sublimirt, wenn es erhitzt wird, in grossen, äusserst voluminösen, wolligen Flocken, löst sich nicht in Wasser, leicht in heissem wässrigem Weingeist und krystallisirt nach dem Erkalten grösstentheils wieder aus. Es tritt bei allen Proteinkörpern auf, ist aber wohl als weiteres Zersetzungsprodukt des Leucins anzusehen.

Die gesammte lösliche Substanz besitzt durch Eindampfen möglichst concentrirt eine butterartige Consistenz; mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt sie bedeutende Fällungen, welche neben Quecksilberoxyd viel Salpetersäure enthalten, mit salpetriger Säure entwickelt sie viel Stickgas. Aus diesen Fällungen und der mit salpetriger Säure behandelten Flüssigkeit gehen nur schmierige, nicht krystallisirende Substanzen, bei letzterer Behandlung stickstofffreie Säuren hervor, von welchen unlösliche oder schwer lösliche Salze bisher nicht gewonnen werden konnten.

Nur um im Allgemeinen über die Zusammensetzung der Masse orientirt zu sein, führte ich einige Analysen aus, welche ergaben:

	1. Aus Kleber.	2. Aus Legumin.
C . .	49,00	44,42
H . .	7,37	7,18
N . .	13,00	15,29
O . .	30,63	33,07

Der in Weingeist unlösliche Theil des Gemisches ist honigartig und zeigt keine Neigung feste Körper abzuscheiden. Er verhält sich übrigens gegen Quecksilbernitrate und salpetrige Säure, wie die Aminsäuren und Amide; aber alle, durch Fällung sowohl, wie durch salpetrige Säure erhaltenen Substanzen konnten weder in fester Form dargestellt werden, noch gelang es, bestimmte chemisch reine Körper daraus darzustellen.

Die Zusammensetzung ist der des löslichen Theils sehr ähnlich und fand ich bei der Substanz von Kleber:

	3.
C . .	49,99
H . .	7,34
N . .	12,29
O . .	30,38

Alle diese Materien entwickeln weder mit Kali, noch mit Kalkmilch oder Barytwasser gekocht Ammoniak.

Da sie in so grosser Menge aus den Proteinkörpern entstehen, hätte es immerhin Interesse, ihre Bestandtheile einigermassen kennen

zu lernen und ich halte es trotz der bisherigen geringen Erfolge der Untersuchungen immer noch für möglich, einiges zur Aufklärung ihrer chemischen Natur beizutragen. — Berechnet man nach den obigen Procentzahlen, um das Verhältniss der Elementarbestandtheile im Allgemeinen zu bestimmen, Formeln, die natürlich einen andern Werth nicht beanspruchen, so ergeben sich Verhältnisse, welche an die im Leucin erinnern.

1. $C_9H_{16}N_2O_4$
2. $C_7H_{13}N_2O_4$
3. $C_9H_{16}N_2O_4$.

II. Zersetzung durch übermangansaures Kali.

Die Oxydation der Proteinkörper durch übermangansaures Kali hat in der letzten Zeit insofern Interesse gewonnen, als Bechamp's Angabe von der Bildung des Harnstoffs aus Eiweiss bei dieser Oxydation eine Reihe von Versuchen zur Prüfung dieser Angabe hervorrief.

Städeler, Löw und Tappeiner erhielten hierbei weder Harnstoff, noch einen diesem ähnlichen Körper; Städeler beobachtete dagegen zuerst das Auftreten von Benzoesäure, Tappeiner ebenfalls diese Säure und Leucin, nebst nicht weiter bestimmten unkrystallinischen stickstoffhaltigen Materien.

Hr. Dr. Pott stellte im Laboratorium der Versuchsstation eine Reihe von Oxydationsversuchen mit übermangansaurem Kali auf Conglutin der Lupinen in der Art an, dass die Menge des übermangansauren Kalis von 1 Th. auf 1 Th. der zu oxydirenden Substanz bis auf das 6fache gesteigert und andrerseits unter 1 Th. vermindert wurde, die Oxydation selbst aber bei gewöhnlicher Temperatur und Handwärme und nur bei grössern Mengen des Oxydationsmittels in höherer Temperatur verlief.

Die Aufgabe bei diesen Versuchen war einmal, die Veränderungen, welche der Proteinkörper bei langsam ausgeführter Oxydation durch Uebertragung von Sauerstoff aus dem übermangansauren Kali erleidet, so weit als möglich zu bestimmen, dann aber auch die stickstoffhaltigen Körper zu ermitteln, welche sich bei mehr oder weniger wirksamen Sauerstoff bilden. Bei den bisherigen von Andern ausgeführten

Oxydationsversuchen war auf diese Substanzen im Ganzen wenig geachtet worden und es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass solche auftreten, die beim thierischen Stoffwechsel vorübergehend entstehen, oder auch z. B. bei der Keimung der Samen, z. B. Asparagin, dessen Bildung namentlich vermuthet werden konnte.

Indem ich nun auf die speciellen Mittheilungen des Hr. Dr. Pott verweise*), führe ich die von ihm erhaltenen Resultate nur summarisch an, und bemerke, dass, wie es vorauszusetzen war, bei jeder Oxydation sich Blausäure, flüchtige Fettsäuren und Ammoniak, letztere in um so grösserer Menge bilden, je grösser die Menge des übermangansauren Kalis oder des wirksamen Sauerstoffs ist; dass ferner stets die von Städeler aufgefundene Benzoesäure, welche ebenso Tappeiner erhielt, auftritt

Es bilden sich aber auch beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Körper, selbst bei Anwendung der 6fachen Menge des Oxydationsmittels auf 1 Theil des Proteinkörpers, im Allgemeinen um so weniger davon, je grösser die Menge des oxydirenden Mittels ist.

Die stickstoffhaltigen Körper, welche in einer annähernd bestimmbaren Menge erhalten wurden, sind:

1) Eine dem Pflanzencasein ähnliche Substanz, welche aus der rohen, filtrirten alkalischen Zersetzungsflüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt wird, die Reactionen der Proteinstoffe nicht mehr besitzt, jedoch mit Kupfervitriol und Kali eine violette Lösung giebt, in Kaliwasser, verdünnter Essigsäure, zum Theil auch in Weingeist leicht löslich ist und im Mittel der ausgeführten Analysen die Zusammensetzung hat:

C	. .	49,83 pCt.
H	. .	6,88 „
N	. .	16,25 „
O	. .	27,04 „

Dieselbe trat nicht mehr auf, als die Menge des übermangansauren Kalis das vierfache und mehr vom Conglutin betrug und hatte sich bis dahin in folgendem Masse vermindert:

*) Kolbe, Journal f. pract. Chemie, Bd. 5, p. 355.

Uebermangans. Kali.		Conglutin.	Caseinähnliche Subst. auf 100 Th. Conglutin ber.
0,50	:	1	59,2 pCt.
0,75	:	1	33,9 „
1	:	1	18,6 „
2	:	1	3,4 „
3	:	1	2,9 „

2) Stickstoffhaltige Säuren. Sie wurden aus der von 1 abfiltrirten Lösung, nachdem die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt waren, der Rückstand concentrirt und schwefelsaures Kali abfiltrirt, darnach mit kohlensaurem Baryt gekocht war, als Barytverbindung mit Alkohol gefällt und durch Schwefelsäure aus dieser abgeschieden.

Sie zeigten sich meist unkrystallisirbar, schieden jedoch theilweise körnig-krystallinische Substanzen in geringer Menge ab, zeigten die Charaktere von Aminsäuren und hatten, im C zwar nicht ganz constant, im Mittel die Zusammensetzung:

C . . 37,93
H . . 5,94
N . . 11,01
O . . 45,12

Aus diesen unreinen Substanzen gelang es Hr. Dr. Pott, nach dem von mir angewandten Verfahren zur Gewinnung von Asparaginsäure aus den Zersetzungsflüssigkeiten der Proteinkörper, Kochen mit Kupferoxydhydrat, ein schwer lösliches in feinen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz zu erhalten, das die Eigenschaften und die Zusammensetzung des asparaginsauren Kupfers ($C_4 H_5 Cu N O_4, 4\,1/2\, H_2 O$) wie es von Dessaignes und mir beschrieben worden ist, hatte.

3) Indifferente, stickstoffreiche, sirupöse Substanzen. Diese Massen waren ohne Zweifel sehr gemischte Substanzen; sie gaben beim Trocknen im Wasserstoffstrome meist Sublimate von Benzoesäure, mit basisch essigsaurem Blei beträchtliche Niederschläge, enthielten auch noch wenig Ammoniaksalz und schwefelsaures Kali, lösten sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und waren in der Zusammensetzung nicht constant; die Bestimmungen ergaben für

C . . 38,1 bis 45,2 pCt.
H . . 6,1 bis 7,0 „
N . . 12,2 bis 15,5 „

Ueber den chemischen Charakter dieser Materien gaben die angestellten noch unvollständigen Versuche keine bestimmten näheren Aufschlüsse.

Die Verhältnisse, in welchen die Substanzen unter 2*) und 3 bei verschiedenen Mengen des Oxydationsmittels entstehen, ergaben sich, wie folgt:

Uebermangans. Kali.		Conglutin.	Subst. 2.	Subst. 3.
			in pCt. des Conglutins.	
0,25	:	1	—	4,9
0,50	:	1	—	13,3
0,75	:	1	—	20,2
1	:	1	—	43,4
2	:	1	8,02	38,1
3	:	1	11,20	34,5
4	:	1	12,70	44,9
5	:	1	13,10	29,5
6	:	1	16,0	23,7

Demnach ist kein Zweifel, dass bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali eine Reihe stickstoffreicher Substanzen entstehen, deren Natur, mit Ausnahme für Asparaginsäure, noch näher festzustellen ist. Tappeiner beobachtete das Auftreten solcher Substanzen noch bei Anwendung von 10 Th. übermangansaurem Kali auf 1 Th. Eiweiss.

*) 2 — als Barytsalz berechnet.

Vierte Abtheilung.

I. Uebersicht über die Resultate der Untersuchungen der Proteinstoffe der Samen.

Zu den Proteinstoffen der Samen der Getreidearten treten die Bestandtheile der Hülsenfrüchte und Oelsamen hinzu, welche sämmtlich der Gruppe 1. Eiweiss und 3. Pflanzen-Casein angehören.

Die Hülsenfrüchte enthalten wesentlich Legumin, auch etwas Eiweiss und Proteinkörper, welche weder mit dem einen noch dem andern in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung genau übereinstimmen.

Die Oelsamen, so weit sie bis jetzt untersucht sind, dagegen enthalten kein Legumin, sondern nur Eiweiss oder Gluten-Casein, da der Schwefelgehalt der daraus dargestellten Körper mit dem der letztern, aber nicht mit dem des Legumins übereinstimmt.

In den gelben Lupinen, süssen und bittern Mandeln findet sich vorwiegend ein von Legumin und Gluten-Casein nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Proteinkörper, das Conglutin, das bezüglich des Gehalts an N mit dem Gliadin oder Pflanzenleim übereinkommt, sich aber im C-Gehalt und dem chemischen und physikalischen Verhalten von diesem wesentlich unterscheidet und den allgemeinen Charakter des Pflanzen-Caseins darbietet.

Bei einer versuchsweisen Anordnung dieser verschiedenen Eiweisskörper ergeben sich demnach folgende Gruppen:

1) Eiweiss: Pflanzeneiweiss oder Pflanzenalbumin.
2) Pflanzen-Casein.
   a. Legumin
   b. Gluten-Casein
   c. Conglutin.
3) Kleberproteinstoffe oder die Gruppe des Pflanzenleims.
   a. Gliadin oder Pflanzenleim
   b. Mucedin
   c. Gluten-Fibrin.

Die einzelnen Gruppen sind nicht nur durch gewisse allgemeine Eigenschaften von einander verschieden, sondern auch theilweise durch ihre Zusammensetzung und durch das Mengenverhältniss der Zersetzungsprodukte, welche sie bei demselben Zersetzungsverfahren liefern.

1. Das Eiweiss: Pflanzen-Eiweiss, Pflanzenalbumin.

Als solches wird allgemein der in Wasser lösliche Proteinkörper bezeichnet, welcher beim Erhitzen oder Verdampfen der wässrigen Lösung von einem Samen oder überhaupt einem Pflanzentheil für sich, oder nach Zusatz einiger Tropfen Säure coagulirt und sich dabei in unlöslicher Form abscheidet; bei Hülsenfrüchten und den meisten Oelsamen ist es die Substanz, welche nach Ausfällung des Pflanzen-Caseins beim Erhitzen coagulirt.

Die von den verschiedenen Samen erhaltenen coagulirten Materien zeigen nun ziemlich gleichen Gehalt an C, Wasserstoff und Schwefel, während die Gehalte an Stickstoff ziemlich bedeutend differiren, so dass es kaum zulässig ist, eine mittlere Zusammensetzung aus den verschiedenen Analysen abzuleiten.

Es enthielten diese Substanzen von

	1. Weizen.	2. Gerste.	3. Mais.	4. Lupinen.	5. Erbsen.	6. Saubohnen.	7. Ricinussamen.
C . .	53,12	52,86	52,31	52,63	52,94	54,33	53,31
H . .	7,18	7,23	7,73	7,46	7,13	7,19	7,37
N . .	17,60	15,75	15,49	17,24	17,14	16,37	—
S . .	1,55	1,18	—	0,76	1,04	0,89	—
O . .	20,55	22,98	—	21,91	21,75	21,22	—

Sämmtlich aschefrei berechnet.

Aehnliche Differenzen weisen die älteren Analysen von Pflanzeneiweiss nach. Alle diese Präparate sind verhältnissmässig reich an Asche, deren Menge von $2,_6 - 4,_6$ pCt. schwankt.

Ebenso findet man sehr wesentliche Unterschiede in der Löslichkeit in Alkalien und Säuren; wie ich beobachtete, ist z. B. die coagulirte Substanz der Erbsen und Saubohnen leicht löslich in Kaliwasser und Essigsäure, während die übrigen sich darin als unlöslich erwiesen haben.

Hiernach kann kaum angenommen werden, dass Alles, was in der Hitze aus klaren Lösungen gerinnt, Eiweiss ist, so lange es als ein charakteristisches Merkmal des coagulirten Eiweisses gilt, dass es unlöslich ist in Kaliwasser und Säuren. —

In sehr bedeutender Menge scheint das Eiweiss in den Krystalloiden des Ricinussamens und in dem Buchweizen vertreten zu sein.

2. Das Pflanzen-Casein.

Alle die Substanzen, welche hierzu zu rechnen sind, lösen sich im isolirten Zustande nur wenig in Wasser auf, dagegen reichlich in Kaliwasser und Lösungen von basisch-phosphorsaurem Kali, welches letztere namentlich die Löslichkeit in den Hülsenfrüchten und den Samen, in deren wässrigen Lösungen es sich vorfindet, vermittelt. In der Löslichkeit in verdünnten Säuren sind die einzelnen Formen des Caseins verschieden.

In allen Fällen wird es aus den Auflösungen, welche es enthalten, in der Kälte durch Zusatz geringer Mengen von Säuren in käsigen Flocken gefällt. Ebenso wird es nach den Angaben von Dumas und Cahours wie das Casein der Milch durch Lab gefällt.

Legumin, Conglutin und Gluten-Casein sind im Gehalt an C, N und S von einander verschieden:

	Legumin.	Conglutin der Lupinen.	Gluten-Casein aus Weizen.
C	51,48	50,83	52,94
H	7,02	6,92	7,04
N	16,77	18,40	17,14
S	0,40	0,91	0,96
O	24,33	23,24	21,92

Demnach enthält Legumin die geringste Menge Schwefel, Conglutin die geringste Menge Kohlenstoff und die grösste Menge Stickstoff, welche die des Gliadin noch übertrifft. — Das Gluten-Casein des Weizens gleicht in seiner Zusammensetzung, die jedoch nicht

constant zu sein scheint, so sehr dem Eiweiss, dass man es nur als eine besondere Form desselben ansehen könnte.

Jeder dieser Körper zeigt Schwankungen im Gehalt an einzelnen Elementarbestandtheilen; so ist das Legumin der Bohnen ärmer an Stickstoff, als das der Erbsen, das Conglutin der Mandeln ärmer an Schwefel, als das der Lupinen, und das Gluten-Casein des Speltes enthält nahezu 2 pCt. Kohlenstoff weniger, als das der meisten Weizen:

	Legumin der		Conglutin der		Gluten-Casein aus	
	Bohnen	Erbsen etc.	Mandeln	Lupinen	Weizen	Spelt
C	51,48	51,48	50,24	50,83	52,94	50,98
H	6,96	7,02	6,81	6,92	7,04	6,71
N	14,71	16,77	18,37	18,40	17,14	17,31
S	0,45	0,40	0,45	0,91	0,96	0,90
H	26,35	24,33	24,13	23,24	21,91	24,10

Man kann nach den ausgeführten Untersuchungen nicht wohl folgern, dass diese Abweichungen bei demselben Körper von Beimengungen an andern Stoffen herrühren, sondern ist genöthigt anzunehmen, dass sie auf einem verschiedenen quantitativen Verhältniss der näheren Bestandtheile der Proteinstoffe beruhen.

Das Pflanzen-Casein enthält immer eine beträchtliche Menge Phosphorsäure, welche auf keine Weise von demselben zu trennen ist und mit dem organischen Körper näher verbunden zu sein scheint; demnach müssen diese Körper als Phosphorsäure-Verbindungen angesehen werden und erscheint es nothwendig, ihre Zusammensetzung mit Rücksicht auf den Gehalt an Phosphorsäure auszudrücken. —

In den Zersetzungsprodukten mit Schwefelsäure zeigen sich die Formen des Pflanzen-Caseins in der Art verschieden, dass Legumin die grösste, Gluten-Casein die geringste Menge Asparaginsäure liefert, während letzteres die grösste, ersteres die kleinste Menge Glutaminsäure giebt; — Conglutin steht in Bezug auf die Quantität der Säuren, welche aus ihm entstehen, zwischen diesen beiden Formen des Caseins.

	Legumin.	Conglutin.	Gluten-Casein.
Glutaminsäure	1,5	4,0	5,3 pCt.
Asparaginsäure	3,5	2,0	0,33 „

Diese Verhältnisse stützen den schon aus der verschiedenen Zusammensetzung gezogenen Schluss, dass die 3 als Pflanzen-Casein bezeichneten Körper nicht identisch sind.

Im Vergleich zu Eiweiss sind Legumin, Conglutin und Gluten-Casein von Spelt erheblich geringhaltiger an C und die letzteren wesentlich reicher an N. Am meisten entfernt sich Conglutin vom Eiweiss, da es im Gehalt an C noch nicht 51 pCt. erreicht, und 18,4 pCt. Stickstoff, also etwa 2 pCt. mehr als dieses enthält; dasselbe ist, sieht man vom Gehalt an Schwefel ab, in seiner Zusammensetzung kaum verschieden vom thierischen Leim, mit dem es jedoch nach seiner Structur wohl kaum als identisch erachtet werden kann. —

3. Die Kleberproteinstoffe, die dem Pflanzenleim ähnlichen Körper zeichnen sich vor allem durch ihre physikalische Beschaffenheit von allen andern Proteinkörpern aus, ferner durch ihre Löslichkeit in Weingeist, in sehr verdünnten Säuren und durch das quantitative Verhältniss der Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure.

Sie bilden sämmtlich im frischen wasserhaltigen Zustande mehr oder weniger zähe schleimige Massen, sind theilweise etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und in Wasser, das äusserst geringe Mengen Säuren oder Aetz-Alkalien enthält.

In der Zusammensetzung sind sie unter einander, wie die frühere Zusammenstellung nachweist, theils im Gehalt an C, theils im Gehalt an N verschieden; der Pflanzenleim enthält über 18 pCt. Stickstoff und entfernt sich somit, wie das Conglutin, am meisten von der Zusammensetzung, die man gewöhnlich dem Eiweiss zuschreibt. Im Gehalt an Schwefel sind sie jedoch wenig verschieden von einander und vom Eiweiss.

Bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure geben sie gleichfalls Tyrosin und Leucin, letzteres jedoch in verhältnissmässig geringer Menge, dagegen bedeutende Quantitäten Glutaminsäure und nur wenig Asparaginsäure; es gab z. B.:

	Glutamin-	Asparaginsäure.
Ein Gemisch der in Weingeist löslichen Proteinstoffe des Klebers . . .	8,8 pCt.	1,1 pCt.
Mucedin	25,0 „	nicht bestimmt.
Maisfibrin	10,0 „	1,4 pCt.

Die Masse der sirupösen Zersetzungsprodukte ist erheblich geringer, als beim Pflanzen-Casein.

Alles dies deutet darauf hin, dass diese Stoffe eine vom Eiweiss und Pflanzen-Casein ganz verschiedene nähere Zusammensetzung haben, ihre Struktur eine ganz andre, oder das quantitative Verhältniss, in welchem die einzelnen constituirenden Bestandtheile vereinigt sind, ein völlig verschiedenes ist. Wahrscheinlich hängt auch die Verschiedenheit der Kleberproteinstoffe unter einander nur mit einem abweichenden quantitativen Verhältniss der nähern Bestandtheile zusammen.

Schon früher ist nachgewiesen worden, dass vom Fibrin und vielleicht auch vom Mucedin eine Form existirt, die weniger Stickstoff enthält, als die aus Weizenkleber dargestellten Substanzen, dass das Maisfibrin, und das Fibrin der Gerste, die Bestandtheile der weichen, kleberarmen oder kleberfreien Weizen, diese Form des Fibrins, die gleichfalls löslich ist in Spiritus, darstellen.

Die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung desselben Kleberproteinkörpers scheint ebenfalls constant und bestimmt abgegrenzt zu sein.

Die Kleberproteinstoffe enthalten in möglichst reinem Zustande dargestellt keine anorganischen Bestandtheile oder nur sehr geringe Mengen davon, $0{,}_{2} - 0{,}_{3}$ pCt. der trocknen Substanzen.

Ihr Vorkommen in den Samen der Culturgewächse ist übrigens auf die Samen der Getreidearten beschränkt, von denen nur der Weizen sie alle zusammen enthält, während die übrigen nur einige oder den einen oder den andern davon enthalten.

Sämmtliche Samen-Eiweisskörper haben in ihren Auflösungen in verdünnten Säuren eine erhebliche Einwirkung auf polarisirtes Licht, Pflanzen-Casein sowohl, wie die Kleberproteinstoffe, drehen die Polarisationsebene sehr bedeutend und zeigen in den genannten Lösungen Ablenkung nach Links, wie schon Bouchardat für Kleberlösung gefunden hat. Genauere Bestimmungen sind bis jetzt zwar nicht ausgeführt worden, doch erhielt ich bei einigen Versuchen mit Gliadin, Gemischen des Gliadins mit Mucedin und Gluten-Fibrin, mit Conglutin sehr bedeutende Ablenkungen nach Links.

II. Ungleicher Werth der Proteinstoffe der Samen bei der Ernährung.

Nachdem durch die Untersuchungen dargethan ist, dass die Eiweisskörper der Samen, welche vorzugsweise zur Nahrung von Menschen und Thieren verwandt werden, in ihrer Zusammensetzung theilweise sehr erheblich von einander abweichen, so drängt sich ganz von selbst die Frage auf, ob ihre Werthe, ihre Gesammtwirkung als Nährstoffe stets genau dieselben sein können, ob sie unter einander gleichwerthig sind, oder ob sie nach Massgabe ihres höhern oder niedern C- oder N-Gehalts grössern oder geringern Nährwerth haben.

Wird nun gegenwärtig auch allgemein angenommen, dass die Pflanzen-Proteinstoffe als Nährstoffe völlig gleichen Werth haben, die Gesammtwirkung des Fibrins von Weizen, Gerste und Mais der des Legumins und des Conglutins, so wie des Pflanzenleims völlig gleich sei, so mag es doch immer zulässig erscheinen, einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme auszusprechen.

Diese Zweifel gründen sich vorerst freilich nur auf die verschiedene Zusammensetzung, auf den ungleichen Gehalt der Eiweisskörper an C, N und S; aber ich glaube, dass man einiges Recht dazu hat, die Meinung, dass Körper, welche sich um mehrere Procente C und 1 — 2 pCt. Stickstoff von einander unterscheiden nicht ganz gleichen Werth haben und für den thierischen Organismus von verschiedener Bedeutung sind. Man wird demnach schliessen müssen, dass Conglutin und Legumin einen andern Nährwerth haben, als Glutenfibrin, Mucedin und Eiweiss, ferner, dass Eiweiss und Gliadin verschieden seien. Der Gehalt an C im Conglutin und Legumin beträgt nach den Analysen $50,_{83}$ und $51,_{48}$ pCt., im Mucedin und im Glutenfibrin dagegen $54,_{1} — 54,_{6}$ pCt., ist in den letztern also um 3 bis nahe 4 pCt. höher, als in den erstern; es ist doch kaum anzunehmen, dass so erhebliche Unterschiede bei der Verwerthung der Proteinkörper zur Ernährung des thierischen Organismus keine Bedeutung haben sollten und der Nähreffect in beiden Fällen genau derselbe sei.

Ebenso erscheint es kaum denkbar, dass die stickstoffreicheren Proteinstoffe, wie Pflanzenleim, Conglutin, Hafergliadin denselben Effect äussern, wie die stickstoffärmeren. Das quantitative Ver-

hältniss der Umsetzungsprodukte im Organismus muss bei den Eiweisskörpern von ungleichem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt nothwendig verschieden sein; in dem einen Falle ist mehr Kohlenstoff für den Organismus disponibel, als in dem andern, ebenso wird die eine Substanz mehr stickstoffhaltige Umsetzungsprodukte liefern müssen, als die andre.

Welche von den Proteinstoffen den grössern Nähreffect äussern, lässt sich gegenwärtig, wo noch keine Versuche zur nähern Prüfung der Sache angestellt sind, nicht wohl entscheiden; wenn man aber erwägt, dass die Eiweisskörper des thierischen Organismus meist reicher an C sind als Conglutin und Legumin, und geringhaltiger an N als Gliadin und Conglutin, so würde man annehmen dürfen, dass der Nähreffect der letztern geringer sein müsse, als der von Fibrin, Mucedin und Eiweiss, die nicht nur eine grössere Menge thierischer Eiweisskörper erzeugen können, sondern auch dem Organismus eine grössere Menge disponiblen Kohlenstoff und Wasserstoff darbieten.

Man würde demnach weiter schliessen dürfen, dass diejenigen Nahrungs- und Futtermittel, welche vorwiegend C-arme oder N-reiche Proteinstoffe enthalten, einen an sich geringern Nährwerth haben, als die, in welchen die C-reichen vorzugsweise vertreten sind.

Es will mir scheinen, dass Wahrnehmungen der Art bei der Fütterung der Rinder, Pferde und Schafe, wenn auch nur sehr allgemein und noch sehr unbestimmt, doch schon gemacht wurden; wenn man z. B. der Weizenkleie einen geringeren Futterwerth zuschreibt, als der Roggenkleie, obwohl beide im Gehalt an Stickstoff meist nur wenig von einander verschieden sind, sollte dies nicht zum Theil dem Gehalt der erstern an Gliadin oder Pflanzenleim, der einen geringeren Nähreffect hat, als Mucedin, beizumessen sein? —

Man wird auch nicht annehmen können, dass alle pflanzlichen Proteinstoffe gleich gut zum Ersatz für animalische Eiweissstoffe zu verwenden, dass z. B. Legumin und Conglutin vollkommene Ersatzmittel für Albumin und Muskelfibrin, dass Erbsen mit dem darin enthaltenen Legumin geeignet seien, die Proteinstoffe des Fleisches, welche C-reicher und N-ärmer sind, ganz vollständig zu ersetzen; es besteht demnach auch zwischen Eiweisskörpern der pflanzlichen und der Nahrungsmittel animalischen Ursprungs nicht immer eine vollkommene Gleichwerthigkeit und muss schon deshalb vielleicht

häufig ein Unterschied zwischen der Wirkung animalischer und vegetabilischer Nahrung gemacht werden. —

Verschiedene, freilich aber noch sehr wenig beweisende Thatsachen deuten darauf hin, dass zwischen den animalischen und pflanzlichen Proteinstoffen, selbst bei nahezu gleicher Zusammensetzung eine vollkommene Uebereinstimmung nicht existirt und demnach auch die Umwandlung der letztern in die erstern, also in Bestandtheile des thierischen Organismus kein so einfacher Process, sondern complicirter ist, als man gewöhnlich annimmt. Zu diesen Thatsachen gehört unter andern die Beobachtung, dass die thierischen Eiweisskörper beim Kochen mit Schwefelsäure keine Glutaminsäure, welche aus allen Samen-Proteinstoffen entsteht, geben, dass sie die übrigen Zersetzungsprodukte: Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure etc. in andrer Menge erzeugen, als die letztern, wie die Versuche des Verfassers, von Dr. Kreusler, von Habermann und Hlasiwetz dargethan haben. — Liegt nicht vielleicht in dem Umstande, dass die pflanzlichen Eiweisskörper Casein, Albumin durch die Benennung Pflanzen-Casein, Pflanzen-Albumin von den animalischen unterschieden werden, die Vorstellung verborgen, dass zwischen beiden trotz ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Verhaltens, dennoch eine Ungleichheit besteht, die es nöthig machte, die Körper getrennt zu halten und sie nicht ohne Weiteres zu identificiren?

Die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Nährwerth der Proteinstoffe lassen sich in Kürze vielleicht in dem Satze zusammenfassen, dass der Nährwerth der Verminderung des Gehalts an C und der Erhöhung des Gehalts an N entsprechend sinkt, im entgegengesetzten Falle aber steigt.

III. Berechnung der Proteinstoffe bei Analysen von Samen der Culturgewächse.

Gegenwärtig wird die Menge der Proteinstoffe in den Samen und andern Nahrungs- und Futtermitteln immer in der Weise ermittelt, dass man den gefundenen procentischen Gehalt an N mit $6{,}_{25}$ multiplicirt, wobei der Gehalt der Proteinstoffe an Stickstoff zu $16{,}_{00}$ pCt. angenommen ist; nur einzelne Chemiker noch berechnen unter Zugrundelegung des Gehalts von $15{,}_{6}$ pCt. N mit der Zahl $6{,}_{33}$.

Nach den mitgetheilten Untersuchungen muss man aber die Resultate dieser Berechnungen als ungenau und mit der Wirklichkeit meist nicht übereinstimmend bezeichnen, da der Stickstoffgehalt der meisten Proteinkörper höher, bei einigen beträchtlich höher als $16{,}_0$ pCt. ist und beim Conglutin bis $18{,}_4$, beim Gliadin bis zu $18{,}_1$ pCt. steigt.

Demnach erscheint es erforderlich, um den thatsächlichen Verhältnissen annähernd entsprechende Werthe zu erhalten, für die Samen der Getreidearten, für die meisten Hülsenfrüchte und Oelsamen die Berechnung der Proteinstoffe der Art abzuändern, dass der gefundene Procentgehalt an N statt mit $6{,}_{33}$ oder $6{,}_{25}$, mit 6 multiplicirt wird; bei dieser Berechnung ist die Menge des Stickstoffs zu $16{,}_{66}$ pCt. angenommen, welche mit der des Legumins und des Mucedins, Fibrins sehr nahe übereinstimmt. Da der Pflanzenleim aber 18 pCt. Stickstoff enthält, so ergiebt diese Berechnung für den Weizen immerhin noch zu hohe Zahlen für die Proteinstoffe; zur Berechnung dieser Körper in den gelben Lupinen, ferner auch in Mandeln, deren Pressrückstände als Futtermittel jetzt im Handel dargeboten werden, würde aber der Factor $5{,}_5$ $\left(= \frac{100}{18{,}_2}\right)$ anzuwenden sein. In einzelnen Fällen nur, z. B. bei kleberarmen oder kleberfreien Weizenmehlen, würde man, da der Stickstoffgehalt der Proteinstoffe derselben 16 pCt. oder weniger beträgt, den Factor $6{,}_{25}$ oder $6{,}_{33}$ zu verwenden haben.

Da einzelne Samen der Leguminosen — Wicken und Lupinen —, ferner einige Oelsamen ausser den Eiweisskörpern noch andre stickstoffhaltige Körper, zum Theil in namhafter Menge enthalten, so folgt von selbst, dass alle Berechnungen aus dem ermittelten N-Gehalt der Samen in solchen Fällen ungenau sind und die wirklichen Mengen der Proteinstoffe nicht angeben können.

Fünfte Abtheilung.

Analytische Methoden.

1. Bestimmung der Aschenbestandtheile.

Die Kleberproteinstoffe enthalten stets eine sehr geringe Menge Asche, so dass bei den meisten Präparaten eine besondere Bestimmung derselben kaum erforderlich ist. Da die Substanzen leicht verbrennlich sind, und bei der C- und H-Bestimmung nach der jetzt allgemein üblichen Methode mit Verbrennung der Kohle im Sauerstoffstrome vollständig verbrennen, so genügt es in den meisten Fällen, die geringe Menge des Rückstandes, welche hierbei im Platinschiffchen verbleibt, zu wägen, um den Gehalt an Asche mit hinlänglicher Genauigkeit zu ermitteln.

Anders ist es bei dem Pflanzen-Casein: Gluten-Casein, Legumin und Conglutin; der Gehalt an Phosphorsäure in diesen Substanzen gestattet keine genaue Bestimmung der Gesammtmenge der unorganischen Bestandtheile nach dem gewöhnlich angewandten Verfahren, bei welchem die Substanzen einfach im Platintiegel langsam und vorsichtig bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle geglüht werden. Die an sich schwer verbrennliche Kohle ist zuletzt so von Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen incrustirt, dass sie auch bei anhaltender starker Glühhitze und selbst beim Glühen im Sauerstoffstrome nicht vollständig verbrennt; ausserdem wird bei so anhaltender Glühhitze ein Theil der Phosphorsäure offenbar verflüchtigt und sind sonach Aschebestimmungen nach diesem Verfahren völlig unzuverlässig und unbrauchbar.

Dies nöthigte mich nach einer andern Methode der Aschebestimmung zu suchen. Zunächst versuchte ich durch Beimischung

von ausgeglühtem reinem Kupferoxyd oder Eisenoxyd den Zweck zu erreichen, allein die erzielten Resultate erwiesen sich als sehr unsicher und ungenau, da das Casein nicht immer vollständig verbrannte und der reducirte Theil der Oxyde schwierig vollständig oxydirt werden konnte. Befriedigende und gut übereinstimmende Resultate wurden jedoch bei Anwendung von basisch phosphorsaurem Kalk, welcher leicht völlig rein dargestellt und wasserfrei geglüht werden kann, erhalten. Mit einer gewogenen Menge des frisch ausgeglühten Kalksalzes wird ein bekanntes Gewicht des fein gepulverten Caseins im Platintiegel innig gemischt und darnach im offnen Tiegel längere Zeit erst sehr gelinde bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanz erhitzt, alsdann bei mässiger Hitze geglüht, zuletzt mit lose aufgelegtem Deckel, bis die letzte Spur von Kohle verbrannt und der Rückstand vollkommen weiss ist. Dies lässt sich bei einiger Uebung leicht entscheiden. Die Gewichtszunahme des Rückstandes von phosphorsaurem Kalk ergiebt die Menge der Phosphorsäure und der sonstigen Aschenbestandtheile, da bei der Verbrennung weder Kohlensäure zurückbleibt, noch auch Phosphorsäure sich verflüchtigt, sondern vollständig zurückgehalten wird.

Die Bedenken, welche ich anfänglich gegen die Anwendbarkeit dieser Aschenbestimmungsmethode hegte: dass fein zertheilte Kohle oder auch Kohlensäure zurückbleiben und Phosphorsäure entweichen könnte, gab ich allmälig auf, da sie sich als nicht zutreffend erwiesen; man kann den phosphorsauren Kalk leicht völlig rein und frei von Kohlensäure erhalten und dieselbe Menge lässt sich zu einer Reihe von Bestimmungen mit Vortheil verwenden. Das Kalkphosphat wird vor jeder Bestimmung völlig ausgeglüht, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann rasch gewogen, die fein gepulverte Substanz aufgeschüttet, ihr Gewicht bestimmt, dann mit dem Phosphat vorsichtig mittelst eines Glas- oder Platinstäbchens innig gemischt. Die Verbrennung geht sehr leicht vor sich und erfordert kaum viel Aufsicht. Der Verbrennungsrückstand muss stets vollkommen weiss sein.

Sehr leicht verbrennlich sind die Kupferoxyd-Verbindungen der Proteinstoffe, aus deren Verbrennungsrückstand, wenn der Gehalt an Kupferoxyd darin bestimmt wird, sich der Gehalt an Aschenbestandtheilen (Phosphorsäure etc.) nach Abzug des Kupferoxyds

hiervon ergiebt; da indessen in diesem Rückstande ein Rest von Schwefelsäure (vom Schwefel der Proteinsubstanz stammend) enthalten ist, so berechnet sich die Menge der Asche ein wenig zu hoch.

2. Bestimmung des Schwefels.

Diese geschah in allen Fällen nach dem von v. Liebig und Rüling angewandten Verfahren, Schmelzen der Proteinsubstanz mit Kalihydrat und Salpeter in einem geräumigen Silbertiegel. Hierbei wurde auf etwa 1 Grm. Substanz 12 Grm. reines, schwefel- und schwefelsäure-freies Kalihydrat und 5—6 Grm. reiner Kalisalpeter, wovon im Beginn der Schmelzung etwa 2 Grm., der Rest aber allmälig in kleinen Antheilen zugesetzt wurde, nachdem die zu verbrennende Substanz vollständig eingeschüttet war. Letztere wandte ich, um beim Einschütten Verstäuben zu verhüten, nicht als feines Pulver, sondern in kleinen Stücken an. Sobald die Schmelze, welche während der ganzen Dauer des Versuchs mit dem Silberspatel gut umgerührt wurde, vollkommen weiss war, wurde darin die Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt. — Der schwefelsaure Baryt wurde, wenn sein Gewicht bestimmt war, stets mit heisser Salzsäure ausgezogen und zur Berechnung des Schwefels die hiernach erhaltene Gewichtsmenge benutzt.

Ich habe zwar auch andere Methoden zur Bestimmung des S in den Proteinstoffen versucht, keine aber so bequem und so zuverlässig gefunden wie diese; die Anwendung von chlorsaurem Kali statt des salpetersauren gewährt keinen nennenswerthen Vortheil.

3. Bestimmung der Phosphorsäure.

Man kann hierzu die Mutterlauge von der Schwefelsäurebestimmung benutzen; sie wird bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure darnach mit Molybdänsäurelösung in bekannter Art gefällt und bestimmt.

Meist aber habe ich eine besondere Portion Substanz (ca. 1 Grm.) mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, um in dem Schmelzprodukt die Phosphorsäure theils nach dem gewöhnlichen Verfahren, theils mit Molybdänsäurelösung zu bestimmen. Die Schmelze wurde für erstere Bestimmung in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt, dann mit Ammoniak und Magnesiasalzlösung Phosphorsäure gefällt; da die Menge von Kalkerde und Eisenoxyd in

den Proteinkörpern meist sehr gering ist, so sind die Bestimmungen nach diesem einfachen Verfahren hinreichend genau, wenn man von den Mängeln desselben überhaupt absieht. Im andern Falle wurde die in Wasser gelöste Schmelze mit Salpetersäure zersetzt, die Phosphorsäure dann in der Wärme mit entsprechenden Mengen von Molybdänsäurelösung ausgefällt.

Sehr bequem und genau ist die Phosphorsäure zu bestimmen, wenn man die gewogene Proteinsubstanz (ca. 1 Grm.) in der Platinschale mit Barytwasser kocht und eintrocknet, dann verbrennt, den Ascherückstand in Salpetersäure löst, die klare Lösung mit Molybdänsäurelösung fällt. Die Resultate sind von den nach den andern Methoden erhaltenen nicht verschieden. —

4. Bestimmung des Stickstoffs.

Alle Bestimmungen wurden durch Verbrennen der Proteinsubstanzen mit Natronkalk ausgeführt und die Verbrennungsprodukte meist durch Salzsäure, theilweise auch titrirte Schwefelsäure geleitet. Da die Resultate der Ermittelungen des Ammoniaks oder des Stickstoffs nach dem Titrirverfahren jedoch stets unsicher waren und bei wiederholten Analysen derselben Substanz oft grössere Differenzen auftraten, als zulässig erschien (von $0{,}_2 - 0{,}_4$ pCt.), so habe ich es später ganz aufgegeben, den Stickstoff mittelst Titriren nach der bekannten Peligot'schen Methode zu bestimmen. Die Unsicherheit wird hauptsächlich durch die gelbe Färbung der vorgelegten Schwefelsäure, welche eine genaue Bestimmung des Endpunktes der Reaction beim Zusatz von Kali- oder Natronlauge unmöglich macht, herbeigeführt. Zu vorläufigen Orientirungen ist die Methode allerdings genügend, nicht aber zur sichern Feststellung der Zusammensetzung eines Proteinkörpers.

Bei Anwendung von Salzsäure wurde diese vor dem Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade immer bis zu geringem Volumen eingedampft, dann nach Zusatz des Fällungsmittels im Ueberschuss bis zur Trockne. Der erhaltene Platinsalmiak ist häufig gewogen und darnach noch die Menge des beim Glühen verbleibenden Platins bestimmt worden, insbesondere dann, wenn derselbe stark gefärbt war; doch in keinem Falle waren die Resultate verschieden von einander oder ergaben so unerhebliche Differenzen, dass deren Beachtung unnöthig war. In der Mehrzahl der Fälle wurde der

Platinsalmiak direct vorsichtig geglüht und aus dem erhaltenen Platin die Menge des Stickstoffs berechnet.

Bei der Verbrennung mit Natronkalk und vorgelegter Salzsäure habe ich, um das lästige Durchsaugen von Luft mittelst des Mundes oder eines Aspirators am Ende der Operation zu vermeiden, das hintere Ende der Röhre immer mit etwas feuchtem Natronkalk gefüllt, um durch den beim Glühen entstehenden Wasserdampf den noch zurückgebliebenen Rest der Verbrennungsprodukte in die Vorlage überzutreiben; ist letztere von hinreichender Grösse, so hat das Zurücksteigen der Salzsäure keine Gefahr, wenigstens habe ich niemals beobachtet, dass sie auch bei plötzlichem Zurücksteigen bis in die Verbrennungsröhre geschleudert worden wäre. Die Resultate fand ich übereinstimmend mit denen, welche beim Durchsaugen von Luft erzielt werden. —

5. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die Kleberproteinstoffe sind leicht verbrennlich und stellen sich der Bestimmung des C und H derselben nach dem jetzt gebräuchlichen Verfahren: Verbrennung der Substanz im Platinschiffchen im Luft-, zuletzt im Sauerstoffstrome keinerlei Schwierigkeiten entgegen.

Anders ist dies bei Eiweiss und den verschiedenen Formen des Pflanzen-Caseins; da diese namhafte Menge Phosphorsäure oder phosphorsaurer Salze enthalten, so bleibt zuletzt ein Rest an Kohle, welcher von diesen Substanzen durchdrungen oder incrustirt, selbst bei sehr starker Glühhitze und im Sauerstoffstrome nur sehr schwierig, langsam und unvollständig verbrennt. Ich habe nicht selten, z. B. beim Legumin, stundenlang im Sauerstoffstrome heftig glühen müssen, um den Rückstand auf ein Minimum zu reduciren und erzielte ich auch in diesen Fällen keine absolut vollständige Verbrennung der Kohle. Dazu kommt, dass Casein bei steigender Erhitzung allmälig schmilzt, darnach eine voluminöse, schaumige, den Theil der Verbrennungsröhre, wo das Platinschiffchen liegt, ganz ausfüllende Masse bildet, in Folge dessen später bei starkem Glühen der Röhre leicht Theilchen von Kohle und Asche an der Röhrenwand hängen bleiben und so einschmelzen, dass der Sauerstoff nicht mehr darauf wirkt.

Diese Uebelstände veranlassten mich nun, um die grossen Vortheile der üblichen Verbrennungsmethode nicht aufgeben zu müssen,

zu versuchen, ob durch Beimischung feuerbeständiger und unveränderlicher Substanzen die Verbrennlichkeit dieser Eiweisskörper in befriedigender Weise erreicht werden kann; ich fand hierbei, dass der basisch phosphorsaure Kalk, wie bei Bestimmung der Asche, so auch bei Bestimmung des C und H mit gutem Erfolge verwendbar ist.

Eine frisch ausgeglühte Menge von völlig reinem phosphorsauren Kalk wird noch heiss in ein Platinschiffchen lose eingeschüttet (ca. $0{,}3 - 0{,}5$ Grm.), dies rasch in ein Glasröhrchen mit gut schliessendem Glasstöpsel geschoben und das Ganze nach dem Erkalten des Schiffchens gewogen; auf das Kalksalz schüttet man darnach die getrocknete fein gepulverte Proteinsubstanz, deren Gewicht durch abermalige Wägung von Glasröhrchen und Schiffchen bestimmt wird, mischt dann im Schiffchen selbst Substanz und phosphorsauren Kalk mittelst eines glatten Platindrathes oder feinen Glasstäbchens vorsichtig gut durch einander und ermittelt durch nochmalige Wägung die Menge Wasser, welche während des Mischens aufgenommen worden ist, um diese von dem Produkt der Verbrennung in Abzug bringen zu können.

In dieser Mischung verbrennen Eiweiss und Casein, ohne zu schmelzen und zu schäumen, leicht und vollständig, so dass bei gut geleiteter Operation ein völlig weisser, kohlefreier Rückstand, dessen Gewichtszunahme gleichzeitig die Asche der Substanz sehr genau angiebt, bleibt; nur bei plötzlichem und raschem Erhitzen, das eine plötzliche, starke Gasentwicklung zur Folge hat, kommt es vor, dass wenig phosphorsaurer Kalk aus dem Schiffchen in die Röhre geschleudert und die Bestimmung der Aschenmenge damit vereitelt wird. In einzelnen Fällen blieben bei den ausgeführten sehr zahlreichen Versuchen trotzdem Reste von Kohle zurück; diese konnten indess leicht und genau dadurch bestimmt werden, dass man den Glührückstand im Schiffchen rasch in einen kleinen Platintiegel schüttete, wog, dann glühte, bis die Kohle vollständig verbrannt war und hiernach den Gewichtsverlust bestimmte, der jedoch immer nur $0{,}5$ bis höchstens 2 Milligrm. betrug und als Kohle berechnet wurde.

Um gewiss zu sein, dass die Resultate nach diesem Verfahren genau und vollkommen zuverlässig sind, habe ich im Anfang vergleichende Versuche in hinreichender Zahl ausgeführt und dieselbe Substanz theils für sich, unter stundenlangem Glühen in der Röhre,

theils mit phosphorsaurem Kalk verbrannt und unter diesen Umständen stets übereinstimmende Resultate erhalten.

Eisenoxyd oder Kupferoxyd fand ich für den Zweck weit weniger geeignet, als das genannte Kalksalz.

Leicht und vollständig verbrennlich sind die Verbindungen des Caseins mit Kupferoxyd; da nun, wie ich dargethan habe, Pflanzen-Casein bei geeigneter Behandlungsweise unverändert in diese Verbindungen übergeführt werden kann, so ist es in vielen Fällen vortheilhaft und räthlich, dieselben darzustellen und zur Bestimmung der Zusammensetzung des Caseins zu verwenden. Die Menge der zurückgebliebenen Aschenbestandtheile ergiebt sich dann aus dem Glührückstande nach Abzug des quantitativ bestimmten Kupferoxyds.

Da die mit Alkohol entwässerten Caseinpräparate bisweilen so voluminös sind, dass $0{,}_{15} - 0{,}_{2}$ Grm. feingepulverter Substanz, welche zur C- und H-Bestimmung angewandt werden müssen, ein für Platinschiffchen von der üblichen Grösse zu bedeutendes Volumen haben und in diesem Zustande nicht selten auch weniger gut verbrennen, so fand ich vortheilhaft, einen Theil solcher Substanz mit Wasser anzunetzen und dann über Schwefelsäure eintrocknen zu lassen; es entsteht dann die hornartige viel dichtere Form des Caseins, welche ein verhältnissmässig viel kleineres Volumen hat und mit phosphorsaurem Kalk gemischt leicht und vollständig verbrennt.

Die Verbrennungen wurden immer im Luftstrome begonnen und, wenn die Substanz verkohlt war, im Sauerstoffstrome weiter fortgeführt und beendet; die Schicht von gekörntem Kupferoxyd, welche die zu verbrennenden Gase im Rohr passiren mussten, war 40 — 45 Centim., und die vorgelegte Schicht metallischen Kupfers, als Spirale von Kupferdrath oder Rolle von Drathnetz oder auch in Form von Pfropfen aus feinem Kupferblech angewandt, 8 – 10 Centim. lang. Um das Zurücksteigen geringer Mengen von unverbrannten Destillationsprodukten der Substanz in das hintere nicht erhitzte Ende der Verbrennungsröhre gänzlich zu zermeiden, wurde ein möglichst weites Glasröhrchen als Einströmungsrohr für Luft und Sauerstoff mittelst eines geeigneten Kautschukstopfens in die Verbrennungsröhre eingefügt, so dass das einströmende Gas diese sofort ganz erfüllte; bei Anwendung sehr enger Röhrchen konnte dies Zurücksteigen nicht immer ganz vermieden werden.

Als Verbrennungsofen für C- und H-Bestimmungen wandte ich, nachdem das Laboratorium mit Gasleitung ausgerüstet war, den von Dr. Glaser construirten Gasofen an*) und leistete dieser die besten Dienste; es lassen sich in ein und derselben Verbrennungsröhre sehr bequem 20—30 Verbrennungen ausführen, ich habe aber auch 40 und 60 Verbrennungen ausgeführt, ohne dass die betreffenden Röhren völlig unbrauchbar geworden wären. Ich wandte den Ofen so an, dass die Röhre, so weit sie mit Kupferoxyd gefüllt ist, in der aus eisernen Klötzen gebildeten Rinne, im Uebrigen aber frei, nur durch Eisendrathnetz geschützt liegt und in der Nähe der beiden Enden unterstützt durch je eins der eisernen Klötze.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome hat zwar den Nachtheil, dass die bei schwefelhaltigen Körpern sich bildende schweflige Säure theils in den Kaliapparat mit übergeht und dann als Kohlensäure berechnet wird, theils im Kupferoxyd zurückbleibt; es ist aber bei Legumin der Gehalt an Schwefel so gering, dass der gerügte Fehler bei Bestimmung des C keine grosse Bedeutung hat. Sobald die Analysen andrer Proteinstoffe den Zweck hatten, über die Zusammensetzung im Allgemeinen orientirt zu sein, konnte dieser Fehler ebenfalls übersehen werden; zu genauern Bestimmungen aber war es, wenn der Procentgehalt an Schwefel gegen 1 pCt. beträgt, nöthig, von dem sonst empfohlenen Verfahren, Einschaltung eines mit trocknem Bleisuperoxyd gefüllten Röhrchens zwischen Chlorcalcium und Kaliapparat, Gebrauch zu machen. —

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei habe ich weder bequemer noch genauer gefunden, als die von mir angewendete Methode; obwohl sie unläugbar manche Vorzüge hat, wandte ich sie doch nicht an, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die letztere Methode zuverlässige Resultate giebt und gestattet, rasch und sicher zu arbeiten.

6. Trocknung der Proteinstoffe.

Alle Präparate sind zur Analyse bei 125—130° getrocknet worden. Mittelst Entwässerung mit absolutem Alkohol und Trocknung über Schwefelsäure dargestellt, ist die Gewichtsconstanz

*) Annalen d. Chemie u. Pharm. 7. Supplementband, p. 213.

schon nach etwa einstündigem Erhitzen bei dieser Temperatur erreicht; bei geringerer Temperatur, z. B. 110 ° C. dauert die Trocknung etwas länger, die Gewichtsabnahme ist aber dieselbe wie bei 125—130 °. Hornartige Substanzen trocknen langsamer, auch wenn sie fein gepulvert sind, und die Trockenverluste sind etwas grösser, als bei den in andrer Art getrockneten Präparaten.

Nachträge.

Benutzung des bei der Stärkefabrikation mit Auswaschung von Kleber erhaltenen Klebers als Nahrungs- oder Futtermittel.

Der bei der Stärkefabrikation durch Auswaschung der Stärke aus Weizenmehl erhaltene Kleber ist zwar von Walter Crum*) als Beizmittel zum Färben und Drucken der Baumwollzeuge mit Anilin-Violett, Pikrinsäure etc. empfohlen worden; indessen muss die Verwendung desselben zur Nahrung von Menschen und Thieren als weit geeigneter angesehen werden.

Präparate von getrocknetem Kleber existiren nun schon seit längerer Zeit im Handel und die damit angestellten Versuche, unter Anderm von W. Henneberg (Göttingen-Weende) und G. Kühn in Möckern lassen keinen Zweifel, dass sie mit bestem Erfolge bei der Fütterung von Thieren zu verwenden sind. Der frische wasserhaltige Kleber lässt sich unter Beachtung einiger Vorsichtsmassregeln (s. p. 9) durch Trocknung bei 100° C. leicht in ein haltbares und transportables Produkt verwandeln, das in Wasser aufgeweicht sicher gern verzehrt wird, als sehr proteinreiche Substanz aber in entsprechender Weise verwendet werden muss. Bezüglich der Zusammensetzung, Eigenschaften etc. dieser Kleberpräparate können die von mir ausgeführten Kleberuntersuchungen (p. 12—13 und folgende Seiten) als Anhalt dienen.

Der Kleber ist aber auch zur menschlichen Nahrung empfohlen und in Form von Brot als Nahrungsmittel für Zuckerharnruhrkranke verwendet worden. Beobachtungen über diese Art der

*) Chemisches Centralblatt 1860, p. 303 u. 373, aus Dingler, polytechn. Journ. 155, p. 308—310 u. 445—447.

Benutzung sind mir nicht bekannt geworden; dass aber das Kleberbrot den Zweck, Entziehung von Kohlehydraten in der Nahrung nur theilweise erfüllen kann, geht aus den von mir ausgeführten Kleberanalysen, nach welchen im Kleber stets beträchtliche Mengen Stärke auch bei sehr guter Auswaschung zurückbleiben, klar hervor.

Günsberg*) hat Versuche zur Herstellung von Klebergraupen oder Körnern durch Zusammenkneten von frischem Kleber mit Mehl (in dem Verhältniss von 1 Pfd. Kleber und 2 Pfd. Mehl) und geeignete Behandlung des Gemisches ausgeführt, dabei haltbare Produkte gewonnen, die ein „gefälliges Ansehen" zeigten, sich „zur ausschliesslichen Nahrung für Menschen aller Klassen geeignet erwiesen" und im wasserfreien Zustande 4,267 pCt. Stickstoff enthielten; eine Sorte, fein wie Gries, soll selbst zur Nahrung für Kinder geeignet sein. Günsberg giebt a. a. O. noch ein im Grossen, wie er sagt, erprobtes Verfahren zur Verwerthung aller Rückstände als Viehfutter bei Auswaschung der Stärke aus geschrotenem Weizen an, bezüglich dessen ich auf die erwähnte Mittheilung in Dingler's Journal verweisen muss.

Ich glaube, dass auf die Verwerthung zur menschlichen Nahrung verzichtet werden kann, wenn man den Kleber als Viehfutter präparirt und verwendet.

Herr W. Dittmar stellte auch einige Versuche über die Diffusion saurer Auflösungen von Kleber und Conglutin, wobei Pergamentpapier als Scheidewand diente, an, deren Ergebnisse die insbesondre von Graham gemachten Beobachtungen einfach bestätigten, da in keinem der angestellten Versuche nachweisbare Mengen der gelösten Eiweisskörper diffundirten.

Nachtrag zu p. 221 u. 236.

(Die Bildung von Glutaminsäure aus thierischen Proteinkörpern betreffend.)

Nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. Dr. Krocker in Proskau hat Prof. Hlasiwetz bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung zu Leipzig einen Vortrag gehalten, in welchem der-

*) Chemisches Centralblatt 1862, p. 103—106; nach Dingler, polytechn. Journal 162, p. 439—445.

selbe anzeigt, dass es ihm und Habermann gelungen sei, aus Eier-Albumin und Milchcasein durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür Glutaminsäure darzustellen; Casein gebe die Säure in sehr reichlicher Menge neben Tyrosin und Leucin.

Demnach fällt die Annahme von selbst, dass aus thierischen Proteinstoffen die Säure nicht entstehe; Hlasiwetz bestätigt aber, dass sie sich beim Kochen mit Schwefelsäure nicht bildet.

Druckfehler.

S. 17, Z. 4 von oben lies statt: „Columnen t und e", Columnen f und e.
S. 99, Z. 16 von unten lies statt: „($C_{16}H_3PbO_2$)" = ($C_{16}H_{31}PbO_2$).

Alphabetisches Register.

Aepfelsäure, in den Lupinen 195; aus Asparaginsäure 221.
Amygdalin, in Futterwicken 167, 168; in Ricinussamen 187.
Asche, von harten und weichen Weizen 80; Mehl davon 80; der Fällungsflüssigkeit von Eiweiss aus Gerste 112; der Hülsenfrüchte 140; des Legumins 203; der Fällungsflüssigkeit von Legumin 207; von hart- und weichkochenden Erbsen 209; Bestimmung in den Proteinstoffen 238.
Asparagin, Entstehung bei der Keimung der Samen aus den Proteinstoffen 220; Bedeutung bei der Bildung von Proteinkörpern der Pflanzen 220.
Asparagin-ähnliche Substanz aus Wicken 168.
Asparaginsäure, Zersetzungsprodukt der Proteinstoffe 218 u. 226.

Basen, organische, in den Lupinen 194.
Blausäure, aus Wicken 167; aus Ricinussamen 184 u. 187.
Bohnen, Legumin daraus 173.
Buchweizen, Untersuchung von unreinem Mehl 151; reinem Mehl 152; Casein daraus 152—158; Gehalt an Casein 158; Gehalt an Stickstoff im Mehl 158.

Cholesterin aus Weizen 82; aus Roggen 98.
Citronensäure, in den Lupinen 196.
Conglutin, aus gelben Lupinen 188; Kupferoxydverbindung 190; aus blauen Lupinen 197; aus Mandeln 199; aus Mais 125; Resultate der Untersuchung des Conglutins 200; Eigenschaften 201; Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure 202 u. 212; bei Einwirkung von übermangansaurem Kali 224; Gehalt an Phosphorsäure und Asche 203.

Desoxyglutansäure 218.

Eiweiss, aus Weizen 69; Gerste 112; Mais 229; Erbsen 164; Saubohnen 171; Ricinussamen 186; Lupinen 192; der Samen 229.
Erbsen, Legumin daraus 158; Kupferoxydverbindung des Legumins 163; andre Proteinstoffe 164; aus dem südlichen Russland 178; hart- und weichkochende 208.

Gerste, die in Weingeist löslichen Proteinstoffe 104; Gluten-Casein 105; Gluten-Fibrin 106; Mucedin 106; die in Wasser lösliche Proteinsubstanz, Eiweiss 111; Untersuchungen von E. Mulder und v. Bibra 103.
Gliadin, des Weizens 52; des Hafers 127.

Glutaminsäure, Zersetzungsprodukt der Proteinstoffe 213 u. 248.
Glutansäure 217.
Gluten s. Kleber.
Gluten-Casein, aus Weizenkleber 33; Speltkleber 35; Roggen 91; Gerste 105; Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure 38; Kupferverbindung desselben 34 u. 35; aus Hafer (Haferlegumin) 131; Kupferoxydverbindung desselben 133; aus Buchweizen 151.
Gluten-Fibrin, des Weizens 45; von kleberfreiem Weizenmehl 72; im Roggen 90; der Gerste 109; im Mais 115.
Glutin s. Gliadin.
Gummi, in Weingeist lösliches, aus Roggen und Roggenkleie 96.

Hafer, Untersuchungen von Norton u. Johnston, von Bibra 125; von Kreusler 126; Pflanzenleim 127; Legumin 131.
Hülsenfrüchte, Proteinstoffe derselben 140—211.

Kleber 2—68; Darstellung 2; Einfluss des harten und weichen Wassers beim Auswaschen 4; Einfluss von Gipslösung bei der Darstellung 4; Trocknung 9; Gehalt an Wasser, Trockensubstanz u. Stickstoff 12 u. 13, 16; Berechnung aus dem Gesammtgehalt des Weizens an Proteinstoffen 18; Bestandtheile 20 und 31; Gehalt an Stärke, Fett, Hülsen und Asche 20; verschiedener Stickstoffgehalt des reinen Klebers 20; Eigenschaften 21; physikalische Eigenschaften 21; von weichen und harten Weizen 22; Einfluss auf die Beschaffenheit des Mehlteigs und die Gebäcke 23; Löslichkeitsverhältnisse 24; Verhalten zu Wasser 24, zu verdünnten Säuren und Alkalien 25, zu Weingeist 26, zu Salzlösungen 26; Zerlegung in die Bestandtheile 28; Gehalt an Gluten-Casein 39; aus Weizen: Zusammensetzung 41; aus Spelt: Zusammensetzung 40; in Weingeist lösliche Proteinstoffe 42; Einfluss des Gluten-Fibrins auf die Eigenschaften 51; Einfluss des Gliadins auf die Eigenschaften 62; Einfluss des Mucedins auf die Eigenschaften 67; Gehalt an Gluten-Fibrin 51; Gehalt an Gliadin 61; Gehalt an Mucedin 67; Benutzung als Nahrungs- und Futtermittel 246.
Kleberbildung, angebliche, bei Mais 114; bei Roggen 101.
Kleberbrot 247.
Kleberpräparate 246.
Kohlenstoff und Wasserstoff, Bestimmung in den Proteinstoffen 242.
Kupfer, asparaginsaures 219, glutaminsaures 216; Leucin-Kupfer 214.
Kupferoxyd-Verbindung, von Gluten-Casein aus Weizen 34 u. 35; der Kleberproteinstoffe in der Fällungsflüssigkeit von Gluten-Casein 32, dieser aus kleberfreiem Weizenmehl 71; aus Hafer 133; des Legumins aus Erbsen 163; aus Saubohnen 170; des Conglutins 190; des Caseins der Ricinussamen 185.

Legumin, ältere Untersuchungen 141 u. 176; Darstellung 143; aus Erbsen 158; Kupferoxyd-Verbindung 163; aus Linsen 165; aus Futterwicken 166; aus Saubohnen 169; Kupferoxydverbindung des Saubohnenlegumins 170; aus Pferdebohnen 172; aus Bohnen (Phaseolus) 173; Zusammenstellung der Resultate 175; aus südrussischen Hülsenfrüchten: Erbsen und Platterbsen 178; Eigenschaften und Verhalten 179; Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Schwefelsäure 180 u. 212; Gehalt an Phosphorsäure und

Asche 203; Legumin eine Phosphorsäureverbindung 205; Phosphor darin 205; Einfluss der Mineralsalze auf die Löslichkeit des Legumins in Hülsenfrüchten 206; Abnahme der Löslichkeit bei vermindertem Phosphorsäuregehalt der Samen 208; in alten Samen 210.
Leucin, aus Pflanzenproteinstoffen 213.
Leucinimid 222.
Linsen, Legumin daraus 165.
Lupinen, blaue, Conglutin daraus 197; Entbitterung derselben 198; gelbe, Zusammensetzung im Allgemeinen 188; Conglutin daraus 143 u. 189; Kupferverbindung des Conglutins 190; Ausbeute an Conglutin 191; Gewinnung desselben im Grossen 191; andre Proteinstoffe 192; sonstige stickstoffhaltige Bestandtheile 194; Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure darin 195.

Mais, angebliche Kleberbildung des Maismehls 114; Untersuchungen von Gorham, Bizio und Stepf 113; die in Weingeist lösliche Proteinsubstanz 115; die in Kaliwasser lösliche Proteinsubstanz 125.
Maisfibrin 115—124.
Mandeln, süsse, Conglutin daraus 199; bittre, Conglutin daraus 199.
Mucedin, aus Weizenkleber 62; aus Roggen 85; aus Gerste 110.

Oelsamen, Proteinstoffe derselben 181.
Oxalsäure, in den Lupinen 195.

Palmitin, aus Roggen 98.
Palmitinsäure, aus Roggen 98.
Pflanzenalbumin s. Eiweiss.
Pflanzen-Casein 230.
Pflanzeneiweiss s. Eiweiss.
Pflanzenfibrin 27 u. 31.
Pflanzenleim s. Gliadin.
Phosphor, Gehalt des Legumins an Phosphor 205.
Phosphorsäure, Verhältniss zum Stickstoff in stickstoffreichen Weizen 78; Bestimmung in den Proteinstoffen 240.
Phosphorsäure-Gehalt in harten und weichen Weizen und Mehl davon 80; in Casein von Ricinussamen 185; in Legumin und Conglutin 203; in hart- und weichkochenden Erbsen 208.
Platterbsen, aus Südrussland, Legumin daraus 178.
Proteinstoffe, von Weizen und Spelt 1, von Roggen 83, Gerste 103, Mais 113, Hafer 125, Buchweizen 150, Erbsen 158, Linsen 165, Wicken 166, Saubohnen 169, Bohnen 173, Rapskuchen 181, Ricinussamen 182, gelben Lupinen 188, blauen Lupinen 197, süssen und bittern Mandeln 199; Berechnung für Weizen 21, für die Samen 236.

Rapssamen, Casein daraus 182.
Ricinussamen, Gehalt an Krystalloiden 182; Zusammensetzung der Krystalloide nach Maschke u. A. 183; Casein daraus 183; Kupferoxydverbindung des Caseins 185; Eiweiss 186; andre Proteinstoffe 186; Gehalt an Amygdalin 187.
Roggen, Proteinstoffe desselben 83; die in Weingeist lösliche Proteinsubstanz 85; die in Kaliwasser lösliche Proteinsubstanz, Gluten-Casein 91; die in Wasser lösliche Proteinsubstanz, Eiweiss 95; Gummi, in Weingeist löslich 96; Cholesterin und Palmitin im Fett des Roggens 98; Buttersäuregährung des Roggenmehls 100; mangelnde Kleberbildung bei Roggenmehl und Ursachen hiervon 102.

Saubohnen, Legumin daraus 169; Kupferoxydverbindung des Legumins 170; andre Proteinstoffe 171; Ausbeute an Legumin 172.

Schwefel, Bestimmung in den Proteinstoffen 240.
Spelt, Verhalten des Mehls 5, Kleber: Zusammensetzung 13, 40, 42; Gluten-Casein 35, 39.
Stickstoff, Bestimmung 241.

Trocknung, von Kleber 9; von Kleberproteinstoffen 30; von Legumin und Conglutin 146; zur Analyse 245.
Tyrosin, aus Pflanzenproteinstoffen 213.

Uebermangansaur. Kali, Zersetzungsprodukte von Conglutin und andern Eiweisskörpern durch übermangansaures Kali 224.

Weizen 1—83; Wasser-, Stickstoff- und Klebergehalt verschiedener Weizensorten, nach E. Millon 6, nach H. Ritthausen 8—13; weiche oder mehlige 13; Aschenanalysen davon 80; harte oder glasige 12; Aschenanalysen davon 80; Kleberfreie, nach Millon 8 u. 17, nach Ritthausen 14 u. 17; Verhältniss zwischen Stickstoff- und Klebergehalt 14; Verhältniss zwischen Kleberstickstoff und Stickstoff andrer Proteinstoffe 12 u. 13, 17; Gehalt an reinem Kleber 18; Kleber 2—68; die in Wasser löslichen Proteinstoffe 68; Stickstoffreiche aus Südrussland, nach Laskowsky 74; stickstoffreiche aus Deutschland, nach Ritthausen 12 u. 76; Gehalt an Phosphorsäure und Verhältniss zwischen Stickstoff und Phosphorsäure 78; Cholesterin 82; Gehalt an Gluten-Casein 39; Einfluss des Gliadins auf die Beschaffenheit 62; Gehalt an Gliadin 61; Gehalt an Mucedin 67.
Weizenkleie, Gliadin daraus 55.
Weizenmehl, Wasser-, Stickstoff- und Klebergehalt verschiedener Weizenmehle 12 u. 13; kleberfreie 70—74; von harten und weichen Weizen 4; Verhalten von altem Mehl 3; Zusammensetzung der Mehlaschen aus harten und weichen Weizen 80.
Wicken, Proteinstoffe 166.

Zymom 27 u. 31.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.